

Gustavo George Verdieri Nuernberg

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO NA PERDA  
DE MASSA DO MATERIAL DE SACRIFÍCIO E NA REDUÇÃO  
DOS MATERIAIS PRODUZIDOS VIA PROCESSAMENTO DE  
MATERIAIS PARTICULADOS.**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein.

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Marcia Barbosa Henriques Mantelli, PhD.

Florianópolis  
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Nuernberg, Gustavo George Verdieri  
INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO NA PERDA DE MASSA  
DO MATERIAL DE SACRIFÍCIO E NA REDUÇÃO DOS MATERIAIS  
PRODUZIDOS VIA PROCESSAMENTO DE MATERIAIS PARTICULADOS /  
Gustavo George Verdieri Nuernberg ; orientador, Aloisio  
Nelmo Klein ; coorientadora, Marcia Barbosa Henriques  
Mantelli. - Florianópolis, SC, 2015.  
131 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Material  
poroso. 3. Sinterização. 4. Material de sacrifício. 5.  
Redução de óxido. I. Klein, Aloisio Nelmo. II. Mantelli,  
Marcia Barbosa Henriques. III. Universidade Federal de  
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais. IV. Título.

Gustavo George Verdieri Nuernberg

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO NA PERDA  
DE MASSA DO MATERIAL DE SACRIFÍCIO E NA REDUÇÃO  
DOS MATERIAIS PRODUZIDOS VIA PROCESSAMENTO DE  
MATERIAIS PARTICULADOS**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 26 de outubro de 2015.

---

Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira  
Coordenador do Curso – Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein  
Orientador – Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof.<sup>a</sup> Marcia Barbosa Henriques Mantelli, PhD.  
Coorientadora – Universidade Federal de Santa Catarina

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Cesar Edil da Costa –  
Universidade do Estado de  
Santa Catarina

---

Dr.<sup>a</sup> Gisele Hammes –  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Sonia Hickel Probst  
– Universidade Federal de  
Santa Catarina

---

Prof. Dr. Adriano M. Bernardin  
Universidade do Extremo Sul  
Catarinense

---

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto  
– Universidade Federal de Santa  
Catarina



Este trabalho é dedicado a minha mãe, Iara Bárbara Verdieri, meu pai, Anésio Pedro Nuernberg, a minha avó Ascendina Vieira Maciel, ao meu avô Raymundo Verdieri e por fim a minha tia Maria Isabel Verdieri, pois estes foram os pilares da minha vida. Dedico ainda aos meus amigos, irmãos e aos mestres.

## AGRADECIMENTOS

A minha família, mãe Iara Bárbara Verdieri, padrasto João Alves e tia Maria Isabel Verdieri, pelo apoio incondicional em todos os momentos deste trabalho bem como aos demais desafios de minha vida.

Sou igualmente grato aos meus mestres e amigos Professor Aloisio Nelmo Klein, meu orientador, e a Professora Marcia Barbosa Henriques Mantelli coorientadora, pois sem os seus conhecimentos, experiências e sabedoria seria impossível vencer este desafio.

Aos acadêmicos de iniciação científica, Sara Tatiana Roldan, Ana Carolina Dalila Steil e Pedro Henriques Mantelli que me acompanharam por todo período deste trabalho e pelo carinho e amizade formada.

Ao Professor João Batista Rodrigues Neto, graças a suas ideias e sugestões este trabalho pôde ser concluído.

A Doutora Gisele Hammes, que me auxiliou em diversas etapas deste trabalho.

Aos meus amigos do Labtucal, Estevam Grosch Tavares, Juan Pablo Florez Mera, Nelson Yurako Londono Pabon, Kenia Warmeling Milanez. E a todos os meus demais colegas e amigos deste laboratório, que de uma forma ou de outra me auxiliaram nesta pesquisa.

Aos colegas do Labmat, Kaline, Felipe Darabas, Renan Schöreder, Rafaela, Guilherme, entre outros. Estes colegas do Labmat me ajudaram em etapas fundamentais do trabalho.

Aos amigos do mestrado e doutorado, Euclides, Fábio, Halley pelos bons momentos e pela valiosa troca de informação.

Ao amigo Luis Elói, pelas conversas, e pelo apoio em cada momento deste trabalho.

Aos amigos Rangel Sonaglio, Geraldo Mayer Martins, Gerson Porath, Kilian Costa Lemos, Douglas Costa Lemos, Felipe Zanette, Anderson Diego Vieira, Alisson Damiani, Erica Souza, entre outros, amigos e irmãos, alguns mesmo a distância e não nos encontrando com grande frequência sempre mantiveram a chama da nossa amizade acesa.

Ao amigo Júlio Nelson Scussel, que sempre esteve próximo me aconselhando e me auxiliando nos momentos mais difíceis que passei.

A Aline Veiga por ensinar a me ver.

A Andréia Clara Nazário pelo carinho e atenção, que muito me auxiliaram a concretizar a entrega deste trabalho.

Por fim a Lislaine Stachowoski, ex-companheira por todo período de mestrado e doutorado. Pela compreensão e atenção e por só encerrar este relacionamento após minha defesa, impedindo atrasos que comprometeriam ainda mais o fim desta tese.

“Seja senhor da sua mente.”  
(Daisaku Ikeda)

“O inverno nunca falha em se tornar primavera. Desde os antigos, nunca ouvi ou vi o inverno tornar-se outono.”  
(Buda Nitiren Daishonin)

## RESUMO

O presente trabalho estuda a influência das condições iniciais (características da matéria prima e composição química) e dos parâmetros de processamento visando o desenvolvimento de materiais porosos metálicos a partir de pós de óxidos utilizando pó de grafita como material de sacrifício. Os corpos de prova são moldados a partir de misturas dos pós, por compactação em matriz flutuante. A grafita é removida via tratamento térmico de oxidação pela passagem de um fluxo de ar atmosférico. O esqueleto poroso cerâmico formado pela sinterização dos componentes produzidos pela compactação do pó de óxido durante o tratamento térmico de oxidação é convertido em esqueleto poroso metálico pela redução em fluxo de gás contendo hidrogênio (mistura de 95% gás argônio + 5% de hidrogênio). Foi verificada uma dependência da temperatura de início da reação de oxidação da grafita com o oxigênio do ar (eliminação da grafita por oxidação) com o tamanho de partícula da grafita e do tipo de óxido no qual a grafita se encontra misturada. Um estudo sistemático da dependência da temperatura de início de oxidação da grafita mostrou que esta depende de forma linear da variação energia livre molar de formação dos óxidos presentes na mistura. Foi também verificado que a taxa de perda de massa na reação de oxidação depende do tamanho de partícula do óxido misturado; além disso, depende do tamanho físico do componente em tratamento (tamanho da peça). Isto se justifica em função da variação da capacidade de percolação do gás oxidante e dos produtos gasosos da reação através da amostra em tratamento. A permeabilidade da amostra varia com o tamanho de partícula dos pós e as dimensões da amostra. Varia também ao longo do tempo de tratamento de oxidação da grafita devido à gradativa diminuição da rede de poroso comunicantes resultante da sinterização das partículas de pó em curso durante o tratamento. Esta é mais intensa e se inicia em temperaturas mais baixas a medida que são utilizados pós com menor tamanho de partícula. Desta forma, a adição de certa parcela de óxidos mais refratários, como o pó de alumina, que dificulta a sinterização entre as partículas de óxido da matriz do esqueleto poroso, mostra-se efetiva para diminuir a taxa de sinterização e as decorrentes dificuldades de percolação citadas.

**Palavras chaves:** material poroso; oxidação de grafita; redução de óxido.



## ABSTRACT

This following research studies the initial conditions influence (characteristics of raw materials and chemical composition) and processing parameters for the metal porous materials development using powder oxides and graphite as a space holder. Samples are molded from powder mixtures through matrix compaction. Graphite was removed through oxidation heat treatment in air. The sintered body during oxidation heat treatment is converted into a porous metallic body through reduction treatment in hydrogen (95% argon + 5% hydrogen). A relation between the initial oxidation reactions with the graphite particle size and the oxide type, in which the graphite is mixed, was observed. It was also verified, an approximate linear relationship of the initial oxidation reaction temperature with the oxides mixture free molar energy. It was also found that the mass loss rate in the oxidation reaction depends on the particle size of the mixed oxide; moreover depends on the physical size of the component under treatment (part size). This is explained through the variation of the percolating ability of the oxidizing gas and gaseous reaction products through sample. The permeability of the sample varies with the powder particle size and the sample dimensions. Also varies throughout the graphite oxidation treatment period due to the gradual decrease of the network interconnecting resulting porous sintering of powder particles ongoing during treatment. This is more intense and starts in lower temperatures when are used as powders with smaller particle size. As a result, the addition of more refractory oxides, such as alumina powder, which disturbs the porous body oxide particles sintering, is effective to lower the sintering rate and the related percolation problems mentioned above.

**Keywords:** porous material; graphite oxidation; oxide reduction.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de produção de materiais porosos por injeção de gás. ....	26
Figura 2 – Processo de produção de peças por <i>thixofoaming</i> . ....	27
Figura 3 – Macrografia do produto acabado obtido por <i>thixofoaming</i> . ..	28
Figura 4 – Materiais porosos obtidos pelo método de réplica.....	30
Figura 5 – Etapas do processo de espumação direta. ....	31
Figura 6 – Etapas do processamento com emprego de material de sacrifício.....	33
Figura 7 – Esquema de empacotamento em materiais porosos.....	38
Figura 8 – Condição adequada na relação partículas da fase matriz e material de sacrifício.....	40
Figura 9 – Condição não adequada na relação partículas da fase matriz e material de sacrifício.....	40
Figura 10 – Esquema da mistura de dimensão da grafita muito menor que a partícula de pó. ....	41
Figura 11 – Esquema da microestrutura planejada por Mocellin (2012) durante as etapas de processamento.....	42
Figura 12 – Micrografia de material com porosidade bimodal, seguido de redução na temperatura de 1050 °C. ....	43
Figura 13 – Partícula de pó de cobre com formação de neck.....	48
Figura 14 – Mecanismos de sinterização. ....	49
Figura 15 – Esquema representativo da estrutura porosa idealizada.....	52
Figura 16 – Fenômeno de evaporação na estrutura bimodal (a) primeira região; (b) segunda região; (c) terceira região. ....	52
Figura 17 – Esquema do material biporoso.....	54
Figura 18 – Material biporoso de níquel em diferentes ampliações.....	56
Figura 19 – (a) modelo esquemático; (b) imagem obtida por MEV mostrando resíduos do óxido de ferro.....	56
Figura 20 – Fluxograma do processamento das amostras porosas e caracterização.....	58
Figura 21 – Esquema da estrutura cristalina da grafita. ....	60
Figura 22 - Microscopia eletrônica de partículas óxido de cobre II.....	62
Figura 23 – Fluxograma processamento dos corpos porosos.....	65
Figura 24 – Análise termogravimétrica (ATG) da perda de massa da grafita. ....	70
Figura 25 – Diagrama de Ellingham para óxidos metálicos. ....	72
Figura 26 – Esquema do método de espalhamento de laser.....	75
Figura 27 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de óxido de cobre.....	78

Figura 28 – Difratoograma do óxido de cobre. ....	79
Figura 29 – Distribuição de tamanho de partículas do pó de óxido de níquel.....	80
Figura 30 – Difratoograma do óxido de níquel. ....	80
Figura 31 – ATG da grafita. ....	81
Figura 32 – ATG das grafitas de tamanho médio de 2 a 40 $\mu\text{m}$ .....	82
Figura 33 – Análise termogravimétrica da grafita com tamanho de partícula de 150 $\mu\text{m}$ .....	85
Figura 34 – Análise termogravimétrica dos pós de grafita de distintos tamanhos de partículas (150 e 42 $\mu\text{m}$ ). ....	87
Figura 35 – Resultados dos ensaios ATG de mistura de 1CuO + 0,2G e pó de grafita pura.....	88
Figura 36 – ATG da mistura 1NiO + 0,2G; 1CuO +0,2G e pó de grafita pura.....	89
Figura 37 – ATG das misturas 0,5CuO + 0,5NiO + 0,2G; 1CuO + 0,2G e 1NiO + 0,2G.....	90
Figura 38 – Temperatura de início da reação de oxidação da grafita em função da energia livre de formação dos óxidos NiO-CuO.....	91
Figura 39 – Temperatura de início da reação de oxidação da grafita em função da energia livre de formação dos óxidos CuO- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . ....	92
Figura 40 – Representação esquemática da etapa de extração da parafina.....	97
Figura 41 – Representação esquemática do processo de oxidação da grafita. ....	98
Figura 42 – ATG perda de massa amostra 1CuO+0,2G.....	100
Figura 43 – Perda de massa no compactado da mistura 1CuO+0,2G. ....	101
Figura 44 – Perda de massa no compactado da mistura 1NiO+0,2G. .	102
Figura 45 – Perda de massa no compactado da mistura 0,5CuO+0,5NiO+0,2G.....	103
Figura 46 – ATG perda de massa amostra 0,5CuO+0,5NiO+0,2G.....	104
Figura 47 – Curvas de variação dimensional de compactados das misturas 1CuO+0,2G e 1CuO. ....	105
Figura 48 – Curva de perda de massa (ATG) e variação dimensional (sinterização no dilatômetro) da amostra 1CuO+0,2G em função da temperatura.....	107
Figura 49 – Curva de perda de massa (ATG) e variação dimensional (sinterização no dilatômetro) da amostra 1NiO+0,2G em função da temperatura.....	108
Figura 50 – Curva de variação dimensional (sinterização no dilatômetro) das amostras 1NiO+0,2G e 1NiO em função da temperatura. ....	109

Figura 51 – Curva de perda de massa (ATG) e variação dimensional (sinterização no dilatômetro) da amostra $0,5\text{CuO}+0,5\text{NiO}+0,2\text{G}$ em função da temperatura. ....	110
Figura 52 – Curva de variação dimensional de compactados da mistura ( $0,5\text{CuO}+0,5\text{NiO}$ ) com e sem adição de grafite, em função da temperatura. ....	110
Figura 53 – Representação esquemática do processo de redução dos óxidos. ....	112
Figura 54 – ATG perda de massa amostra $1\text{CuO}$ , durante processo de redução. ....	113
Figura 55 – ATG perda de massa amostra $1\text{NiO}$ , durante processo de redução. ....	114
Figura 56 – Imagem do material poroso de níquel após a redução. ....	114
Figura 57 – Imagem do material poroso da $0,5\text{CuO}+0,5\text{NiO}$ após a redução em hidrogênio. ....	115
Figura 58 – ATG comparativo das misturas $0,5\text{CuO}+0,5\text{NiO}+0,2\text{G}$ e $0,33\text{CuO}+0,33\text{NiO}+0,33\text{Al}_2\text{O}_3+0,2\text{G}$ em função da temperatura. ....	117
Figura 59 – ATG das misturas $1\text{NiO}+0,2\text{G}$ ; $1\text{NiO}+0,2\text{Gd}_{40}$ e $1\text{NiO}+0,2\text{Gd}_{60}$ em função da temperatura. ....	119
Figura 60 – ATG comparativo misturas $1\text{NiO}+0,2\text{G}$ e $1\text{NiO}_{\text{m}}+0,2\text{G}$ . ....	120

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Reações de oxidação da grafita .....	45
Tabela 2 – Tamanho de partícula médio das grafitas utilizadas .....	83
Tabela 3 – Relação de densidade das matérias-primas.....	84
Tabela 4 – Relação temperatura por energia livre óxidos cobre e níquel .....	91
Tabela 5 – Relação temperatura por energia livre óxidos cobre e ferro	92
Tabela 6 – Temperatura T1 para as misturas de diferentes grafita.....	118

## LISTA DE SÍMBOLOS

Nm	Nanômetro
Mm	Milímetro
$\text{g/cm}^3$	Unidade de densidade
Mm	Micrometro
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius (unidade de temperatura)
D	Diâmetro
Mg	Miligramas
ml/min	Unidade de fluxo de gás
Gb	Energia livre do sistema
U	Energia interna
P	Pressão
V	Volume
T	Temperatura
S	Entropia do sistema em questão
$\delta G$	Variação da energia livre do sistema
$\gamma_{ss}$	Energia de interface entre sólido-sólido
$\gamma_{sv}$	Energia de interface entre sólido-vapor
dA	Variação do elemento de área
R	Raio da partícula esférica
rm	Raio de curvatura na região de pescoço
X	Raio do pescoço formado
$\Delta G$	Variação de energia livre total experimentada pelo sistema (energia livre de Gibbs)
$\Delta G_s$	Variação da energia interfacial
$\Delta G_i$	Variação de energia devido a algum outro processo
$\text{m}^2$	Unidade de área
Å	Angström
g/mol	Unidade de concentração
GPa	Unidade de força
Mohs	Unidade de dureza
Mpa	Unidade de pressão
$^{\circ}\text{C/min}$	Unidade de taxa de aquecimento
L/min	Unidade de fluxo de gás
Mbar	Unidade de pressão
$\Delta G_0$	Variação da energia livre de Gibbs padrão
R	Constante universal dos gases
$K_{eq}$	Constante de equilíbrio da reação
$\Phi$	Porosidade

$dm/dt$	Derivada da variação de massa em relação ao tempo
$\rho_1$	Densidade da peça sinterizada
$\rho_2$	Densidade do pó de óxido
T5	Temperatura de perda de massa de 5 %
T10	Temperatura de perda de massa de 10 %
T15	Temperatura de perda de massa de 15 %
T20	Temperatura de perda de massa de 20 %
Tonset	Temperatura “onset”
Tf	Temperatura de fusão
dL/Lo	Variação do comprimento em função do comprimento inicial

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
1.1 – CONTEXTUALIZAÇÃO.....	20
1.2 – OBJETIVOS.....	21
<b>CAPÍTULO 2 – MATERIAIS POROSOS E SUAS TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO.....</b>	<b>23</b>
2.1 – DEFINIÇÃO DE MATERIAIS POROSOS E CLASSIFICAÇÃO ...	23
2.2 – TÉCNICAS PARA PRODUÇÃO DE MATERIAIS POROSOS .....	25
2.2.1 – Obtenção de materiais porosos via fase líquida .....	25
2.2.2 – Gaseificação de precursores compactados.....	27
2.2.3 – Método da réplica.....	29
2.2.4 – Espumação direta (Direct Foaming).....	31
2.2.5 – Agentes formadores de poros (material de sacrificio).....	32
<b>CAPÍTULO 3 – PROCESSAMENTOS DE MATERIAIS POROSOS VIA TÉCNICAS DE MATERIAIS PARTICULADOS.....</b>	<b>35</b>
3.1 – INFLUÊNCIAS DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA FORMAÇÃO DO CORPO POROSO.....	36
3.2 – ASPECTOS DE DISTRIBUIÇÃO DOS PÓS MISTURADOS (SPACE HOLDER + PÓ DA MATRIZ) E ESTRUTURA POROSA FORMADA.....	37
3.3 – POROS SECUNDÁRIOS (REMOÇÃO DO MATERIAL DE SACRIFÍCIO) .....	41
3.4 – ASPECTOS TERMODINÂMICOS E REAÇÕES DA FASE DE SACRIFÍCIO.....	44
3.5 – SINTERIZAÇÃO .....	47
3.5.1– Força motriz para o processo de sinterização.....	50
3.6 – MEIOS POROSOS COM POROSIDADE BIMODAL .....	51
<b>CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA, MATERIAIS E CARACTERIZAÇÕES .....</b>	<b>58</b>
4.1 – SELEÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E CARACTERIZAÇÕES .....	58
4.1.1 – Grafita como material de sacrificio.....	59
4.1.2 – Óxido de cobre.....	61



4.1.3 – Óxido de níquel.....	63
4.1.4 – Demais materiais óxidos .....	64
4.2 – METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ESTUDO.....	65
4.2.1 – Preparação das misturas dos pós.....	66
4.2.2 – Processo de compactação dos corpos de prova .....	67
4.2.3 – Remoção da parafina.....	68
4.2.4 – Tratamento térmico de remoção da grafita.....	69
4.2.5 – Tratamento térmico de redução do esqueleto poroso.....	71
4.2.6 – Redução do óxido de cobre.....	72
4.2.7 – Redução do óxido de níquel.....	73
4.3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E MOAGEM DE PÓS.....	73
4.3.1 – Análise termogravimétrica (ATG) .....	74
4.3.2 – Distribuição de tamanho de partícula .....	74
4.3.3 – Moagem de alta energia .....	75
<b>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS.....</b>	<b>77</b>
5.1 – CARACTERIZAÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	77
5.1.1 – Caracterização do óxido de cobre.....	77
5.1.2 – Caracterização do óxido de níquel.....	79
5.1.3 – Caracterização das grafitas utilizada como material de sacrifício .....	81
5.1.4 – Distribuição de tamanho de partícula das grafitas .....	83
5.1.5 – Determinação da densidade das matérias-primas e nomenclatura das amostras.....	84
5.2 – ESTUDOS DO INÍCIO DA REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DA GRAFITA UTILIZADA COMO MATERIAL DE SACRIFÍCIO .....	85
5.3 – ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MASSA E PARÂMETROS GEOMÉTRICOS NA CINÉTICA DAS REAÇÕES.....	95
5.3.1 – Microclima variável ao longo do volume da amostra .....	95
5.3.2- Influência das dimensões e massa total da amostra.....	99
5.3.3 - Correlação entre perda de massa e retração por sinterização .....	105
5.3.4 - Processo de redução dos óxidos .....	111
5.3.5 - Processo de redução da amostra contendo óxido de cobre ...	112
5.3.6 - Processo de redução da amostra contendo óxido de níquel ..	113
5.4 – ESTUDO DE FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSAMENTO DAS MISTURAS .....	116

5.4.1 – Presença de óxido estável na mistura.....	116
5.4.2 – Estudo da influência da variável tamanho da grafita.....	118
5.4.3 – Estudo da influência do tamanho de partícula do óxido .....	119
<b>CAPÍTULO 6 – SÍNTESE DE RESULTADOS E CONCLUSÕES....</b>	<b>121</b>
<b>CAPÍTULO 7 – TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>124</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>125</b>



## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

### **1.1 – CONTEXTUALIZAÇÃO**

Materiais porosos são amplamente empregados em diversos ramos da engenharia, dentro das mais variadas aplicações, como: filtros, trocadores de calor, absorvedores de ondas sonoras, buchas autolubrificantes, próteses ósseas, sistemas de proteção mecânica e isolamentos térmicos, entre outros.

Analisando os materiais porosos em sua forma elementar, verifica-se inicialmente um material que possui apenas dois constituintes: fase contínua sólida (matriz do material) e a fase vazia (os poros), ou seja, a estrutura de poros ocorre no seio da fase matriz. Um material poroso pode ser definido como aquele material que necessita de poros na sua microestrutura para cumprir a função de engenharia a qual se destina. A fase sólida é sempre a fase contínua no material, já a fase vazia (ou fase porosa) pode ser contínua ou descontínua, dependendo do processo de fabricação do componente poroso.

O tipo e tamanho dos poros presentes no material poroso dependem do processo de fabricação e podem ser do tipo comunicante (poros abertos) ou do tipo não comunicante (poros fechados). Quando a aplicação de engenharia requer que o componente poroso seja percolado por um fluido (líquido ou gasoso), este deve possuir necessariamente poros do tipo comunicantes. Exemplos de aplicação onde a função de engenharia do corpo poroso é cumprida pela presença de poros comunicantes são: filtragem de fluidos, dispersão de fluidos, amortecimento de variação brusca de pressão, utilização da força capilar da estrutura porosa como força motriz de fluidos, amortecimento de ondas sonoras no controle de ruído, tubos de calor, etc. Para o amortecimento de vibrações mecânicas, redução da densidade de estruturas metálicas, aumento da capacidade de deformação plástica de estruturas, entre outros, materiais com poros fechados são mais indicados.

As solicitações funcionais a que os materiais porosos estão sujeitos em sua função de engenharia exigem que os mesmos apresentem um conjunto de propriedades estruturais específicas para o desenvolvimento de um material poroso com as propriedades requeridas para cada aplicação particular. Para tanto, se faz necessário o conhecimento da influência dos parâmetros de processamento sobre a microestrutura da fase matriz e da fase porosa formada. Esse

conhecimento apresenta-se como uma ferramenta de fundamental importância ao engenheiro.

Embora existam vários processos para a fabricação de componentes porosos (ver capítulo 2), no presente trabalho será dada particular importância a técnica de processamento de materiais particulados, pois esta apresenta-se como um processo particularmente vantajoso devido ao fato de possuir ampla flexibilidade para o design da microestrutura, bem como, pela sua capacidade de produção seriada de peças acabadas com geometria complexa e estreitas tolerâncias dimensionais a baixo custo.

Ênfase especial será dada no presente trabalho para a fabricação de materiais porosos com estrutura de poros bimodal, visando futuras aplicações específicas onde esta característica seja um requisito.

No presente estudo foi utilizado como sistema básico misturas de pós de óxidos de baixa estabilidade, com grafita como material de sacrifício. A presença do material de sacrifício na mistura tem como efeito a obtenção de poros secundários de maior dimensão que os poros formados no contato entre as partículas do pó de óxido. Durante o processamento o material de sacrifício deve ser removido através de queima desta com o oxigênio do ar atmosférico. Após a remoção do material de sacrifício e sinterização do esqueleto poroso de óxido. Na etapa final se dá a redução do esqueleto poroso a fim de se obter uma fase matriz metálica. Para tanto, foram selecionados para a fase matriz do material poroso os seguintes óxidos: óxidos de cobre, óxido de níquel e óxido de ferro, bem como misturas destes. Pela remoção da grafita, via oxidação, são gerados poros secundários pela remoção total, onde as dimensões são controladas pelo tamanho de partícula do pó de grafita utilizado. Além disso, durante o tratamento térmico de oxidação da grafita ocorre a formação, de uma fase de poros primários comunicantes ao longo da fase matriz, em função do fluxo de calor, ativando o fenômeno de sinterização. Desta forma, obtém-se um componente poroso com distribuição de tamanhos de poros bimodal.

## 1.2 – OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho foi estudar a influência dos parâmetros de processamento e da matéria prima utilizada para o desenvolvimento de materiais porosos metálicos a partir de pós de óxido, utilizando-se como material de sacrifício pó de grafita misturada. Isto implicou em estudar a influência dos parâmetros de processamento dos componentes porosos e da matéria prima no processo de remoção

(por oxidação) da grafita e na evolução da estrutura porosa formada. Isso se traduziu na obtenção de resultados experimentais que permitissem estabelecer uma base de conhecimentos para a compreensão da relação entre características dos pós utilizados (pó da fase matriz + pó de material de sacrifício (*space holder*)) na estrutura porosa obtida no processamento via técnicas materiais particulados. Assim, com esse estudo buscou-se estabelecer uma base de conhecimento para trabalhos futuros de desenvolvimentos de componentes porosos para diversas aplicações específicas via técnicas de processamento de materiais particulados, incluindo, por exemplo, tubos de calor.

O objetivo geral foi buscado através do desenvolvimento de um conjunto de estudos específicos constitui, assim, os seguintes tópicos:

1) Influência do tamanho de partícula dos pós (pó da matriz e fase de sacrifício) na taxa de remoção da fase material de sacrifício;

2) Influência da estabilidade da fase matriz (variação da energia livre de formação do óxido) na temperatura de início da reação de oxidação da fase de material de sacrifício (oxidação por fluxo de ar);

3) Influência da adição de fase inerte para restringir o avanço da sinterização das partículas de óxido da matriz no tratamento térmico de oxidação da grafita.

## CAPÍTULO 2 – MATERIAIS POROSOS E SUAS TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica dos diversos temas abordados neste trabalho. Inicialmente, serão apresentados os seguintes tópicos: definição e a classificação de materiais porosos, técnicas de produção de materiais porosos, seleção do processo de fabricação, materiais produzidos a partir de pós, influências do tamanho de partícula na formação do corpo poroso e na estrutura porosa projetada.

Em seguida será apresentado de forma resumida, os potenciais processos de produção de materiais porosos que podem ser empregados nesse estudo para a obtenção do material com as características finais desejadas.

Finalizando, será mostrado um levantamento bibliográfico sobre os métodos de obtenção de estruturas porosas bimodais, para diversos fins e seus processos de caracterização, redução e sinterização.

### 2.1 – DEFINIÇÃO DE MATERIAIS POROSOS E CLASSIFICAÇÃO

Materiais porosos constituem uma classe de material que apresentam, na superfície e no interior de sua estrutura, a presença de poros (vazios ou espaços). A parcela estrutural desses materiais constitui o que se denomina de fase matriz. A matriz é constituída por material sólido, podendo ser formado por um material metálico, polimérico, cerâmico ou ainda compósito. O percentual volumétrico de poros que ocorre na classe de materiais porosos varia entre 20 a 95%. A fração volumétrica de poros (porosidade) pode ser entendida como a fração de poros em relação ao volume total do corpo em análise.

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), materiais porosos podem ser classificados como: (Lowel, 2004).

- a) Microporosos (poros com abertura interna menor que 2 nm);
- b) Mesoporosos (poros com abertura interna entre 2 e 50 nm) e;
- c) Macroporosos (poros com abertura maior que 50 nm).

Os materiais porosos também podem ser classificados com base nos seguintes critérios (Degischer et al., 2002):

- Condições da fase sólida durante a produção da porosidade: líquido, emulsão ou sólido;

- Método de formação dos poros: incorporação de substratos ociosos (ex.: micro esferas de vidro), substratos removíveis ou gás (diretamente dissolvido no banho ou pela dissociação de um agente formador de poros).

O processo utilizado para produzir os materiais porosos define as características dos poros, tais como: tipo de poros (abertos ou fechados), interconectados ou não, percentual volumétrico, tamanho, uniformidade e tortuosidade (Mocellin, 2012). Estruturas porosas abertas ou fechadas são aproveitadas como materiais de engenharia em aplicações como: próteses ósseas, estruturas de absorção de impactos, sistemas de bombeamento de fluidos, filtros e etc. No presente trabalho serão descritas apenas as técnicas empregadas na obtenção de materiais porosos, que apresentem relevância tecnológica.

De uma forma geral, as principais funções dos poros nos materiais de engenharia são:

- a) Permitir a passagem e a distribuição de fluidos em pulverizadores e dispersores;
- b) Promover perda de carga em estabilizadores de pressão e válvulas anti-retrocesso;
- c) Passagem de fluido com retenção de partículas em filtros;
- d) Depósito de lubrificantes líquidos e sólidos em buchas autolubrificantes;
- e) Gerar força motriz para bombeamento capilar, como ocorre naturalmente no transporte de seiva na madeira, no bombeamento de fluido refrigerante em bombas capilares e tubos de calor;
- f) Aumentar a área de interface em catalisadores e eletrodos de bateria;
- g) Permitir o isolamento térmico em refratários, e polímeros expandidos;
- h) Aumentar aderência no substrato (implantes, esmalte em cerâmica, camadas em aço sinterizado);
- i) Absorção de líquidos em esponjas de limpeza e moldes de gesso para colagem de barbotinas;
- j) Isolamentos acústicos, absorção de ruídos em automóveis e aeronaves;



k) Outras.

As principais funções da fase matriz presente nos materiais porosos são as seguintes:

- a) Fornecer resistência mecânica e ao impacto, como no caso de buchas autolubrificantes;
- b) Fornecer resistência à corrosão e ao desgaste em filtros de gases e líquidos;
- c) Propiciar o processo de catálise (catalisadores);
- d) Diminuir condução de calor (isolante térmico);
- e) Ser biocompatível (implantes cirúrgicos);
- f) Ser o substrato que permite o fenômeno de molhamento em sistemas capilares (tubos de calor).

## 2.2 – TÉCNICAS PARA PRODUÇÃO DE MATERIAIS POROSOS

Estruturas constituídas por porosidade aberta e intercomunicante podem ser obtidas por diversas rotas de processamento tais como: o método de réplica, deposição de material ou pela mistura de um compósito bifásico constituído de uma matriz contínua de partículas com um material de sacrifício disperso homogeneamente, e ainda pela técnica de prototipagem rápida via manufatura aditiva (*additive layer manufacturing*), ou seja, impressão 3D.

Conforme Ashby (2000), materiais compostos por poros fechados podem ser produzidos pela combinação de uma matriz metálica com elementos vazios (*syntactic foams*), compactação de misturas de pó da liga com agentes espumantes, simples deposição de pó ou com material no estado líquido (injeção de gás diretamente no banho ou adição de um agente formador de poros).

Nos textos seguintes serão comparadas as particularidades de cada rota de processamento em relação à facilidade de fabricação e sua influência sobre a estrutura porosa final, como: percentual volumétrico e tamanho dos poros, e tipo de poros (abertos ou fechados) e formato.

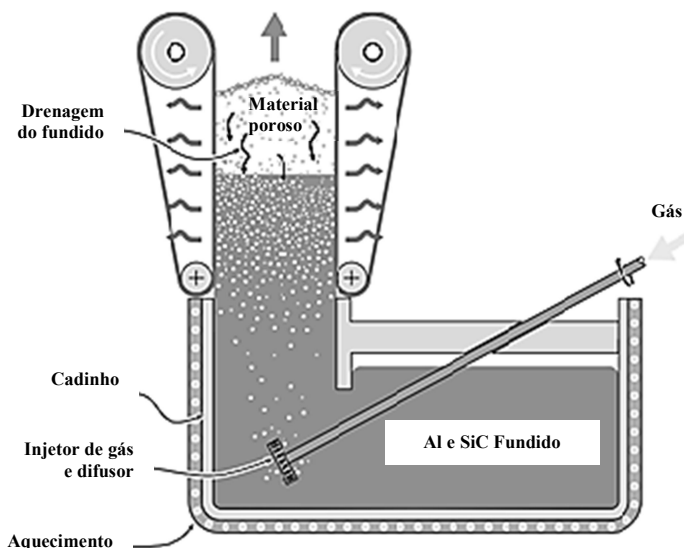
Com base nessas informações é possível selecionar o tipo de processo adequado para a aplicação desejada.

### 2.2.1 – Obtenção de materiais porosos via fase líquida

Um dos métodos de obtenção de materiais metálicos porosos é o processo no qual um material compósito formado por uma fase metálica

e partículas cerâmicas são fundidas e recebem uma injeção de gás. As partículas cerâmicas presentes entre 10 - 30% em volume são insolúveis, e adicionadas com o objetivo de aumentar a viscosidade do fluido fundido impedindo que ocorra drenagem na membrana da bolha, estabilizando assim a espuma (Ashby, 2000). Essas partículas de material cerâmico aderem na superfície metal-gás durante formação da espuma prevenindo assim o processo de coalescimento dos poros. Um esquema do processamento pode ser visto na Figura 1. Os materiais produzidos por este método apresentam uma estrutura com poros fechados, heterogênea e anisotrópica, com grandes poros (2,5 – 30,0 mm) e podendo alcançar densidades de 0,05 até 0,55 g/cm<sup>3</sup>. A densidade relativa pode ser controlada pelos parâmetros de processo, como a velocidade do rotor utilizado para homogeneizar o banho, fluxo de gás, a quantidade de partículas cerâmicas e as condições de solidificação (Ashby, 2000).

Figura 1 – Processo de produção de materiais porosos por injeção de gás.



Fonte: adaptado de (Ashby, 2000).

Para Banhart (2000), uma alternativa de método para a obtenção de materiais metálicos porosos é a adição de um material formador de bolhas, por exemplo, um hidreto metálico. A decomposição do hidreto

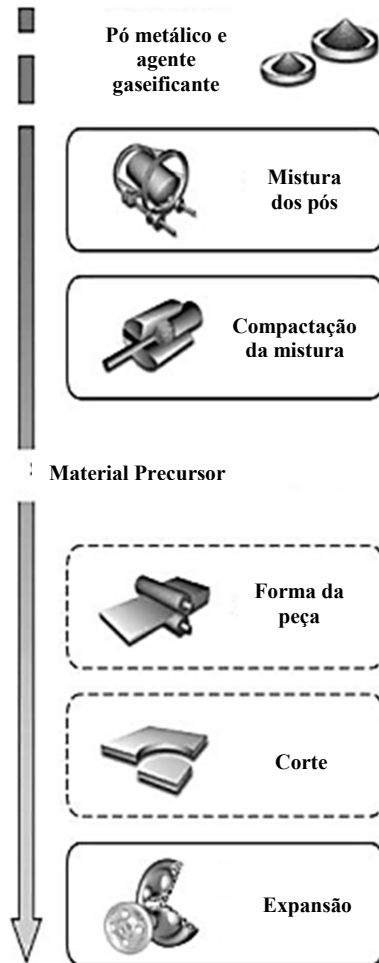
origina a formação e liberação de gás. Com a expansão do gás é formada uma estrutura porosa, a qual é solidificada por resfriamento. Nesta técnica, cálcio é adicionado ao metal fundido e o banho é agitado por alguns minutos aumentando continuamente a viscosidade por um fator de até cinco, devido a formação de óxido de cálcio (CaO) e/ou aluminato de cálcio (CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (Banhart, 2000).

### 2.2.2 – Gaseificação de precursores compactados

Dentre os processos de fabricação de materiais metálicos celulares, alguns envolvem o processo de compactação de misturas de pós da liga com agentes espumantes, onde, de modo geral o agente mais empregado é o hidreto de titânio (TiH<sub>2</sub>). Dentre as técnicas de processamento de materiais englobadas nesta categoria, destaca-se a técnica criada no Instituto *Fraunhofer* (IFAM) em Bremen, (Baumeister, 1990) a

Figura 2, mostra esquema da técnica desenvolvida. Essa técnica é particularmente interessante, uma vez que permite a gaseificação de uma grande variedade de metais e ligas (Baumgärtner et al., 2000). Neste método, a produção é iniciada pela mistura dos pós metálicos, pós ligados ou mistura dos pós elementares, juntamente com um agente gaseificante, sendo a mistura então compactada criando um produto denso. Após essa etapa é utilizado um processo denominado de *thixofoaming*, que compreende aspectos de fundição e metalurgia do pó. As misturas que foram compactadas em cilindros são então aquecidas até o estado semi-sólido e injetadas sob pressão. Esta técnica possibilita uma grande variação de formas. O passo seguinte é o aquecimento a temperaturas próximas do ponto de fusão da matriz metálica, onde o agente gaseificante começa sua decomposição liberando um gás *in situ* que força a matriz metálica a expandir, formando uma estrutura porosa (Banhart, 1999).

Figura 2 – Processo de produção de peças por *thixofoaming*.

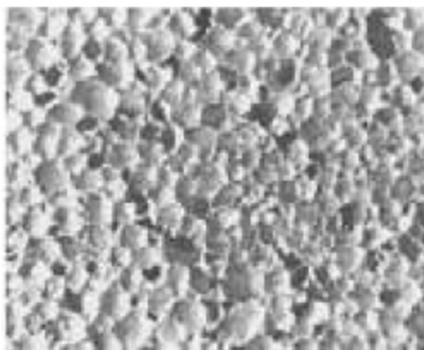


Fonte: adaptado de (Banhart, 1999).

O uso dessa técnica resulta em componentes com a forma final da matriz utilizada durante a expansão com densidades abaixo de  $0,8 \text{ g/cm}^3$ . A estrutura porosa é constituída por células fechadas e com diâmetros de 1 a 5 mm, como mostrado na

Figura 3.

Figura 3 – Macrografia do produto acabado obtido por *thixofoaming*.



Fonte: (Banhart, 1999).

Até o momento, o  $\text{TiH}_2$  é considerado o agente gaseificante mais apropriado para a fabricação de espumas de alumínio e suas ligas. Mas com o uso desse material tem-se o aumento do custo final do produto (Lefebvre et al., 2008). Novas pesquisas estão sendo desenvolvidas no sentido de substituir o hidreto de titânio por uma alternativa mais viável economicamente, como o uso de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (Haesche et al., 2010).

### ***2.2.3 – Método da réplica***

Conforme Souza (2008), o método da réplica é na realidade, considerado como um dos primeiros métodos empregados na obtenção de cerâmicas porosas. A invenção original remonta ao ano de 1963, quando Schwartzwalder e Somers utilizaram esponjas poliméricas como modelos para obter estruturas cerâmicas celulares de diversos tamanhos de poros, porosidades, e composições químicas. Desde então, o método da réplica de esponjas poliméricas passou a ser um método bastante popular na produção de cerâmicas porosas, sendo amplamente utilizado na fabricação de filtros cerâmicos para filtração de metais fundidos e gases a altas temperaturas. Este sucesso é atribuído principalmente ao baixo custo, simplicidade e flexibilidade do método. Neste método, uma esponja polimérica altamente porosa (geralmente de poliuretano) é inicialmente mergulhada em uma suspensão de partículas cerâmicas ou metálicas até o preenchimento dos poros internos.

A esponja impregnada é então passada através de uma calandra para remover o excesso da suspensão e permitir a formação de uma fina

camada cerâmica ao longo da estrutura celular original da esponja (*struts*), depois da secagem. Em seguida a esponja é submetida a um tratamento térmico onde ocorre a queima (decomposição do material orgânico) e posteriormente, ocorre a sinterização do material cerâmico resultando em um corpo estrutural que consiste em uma réplica da estrutura da esponja onde a suspensão cerâmica foi impregnada inicialmente (Souza, 2008). Materiais porosos obtidos por este método podem chegar a uma porosidade aberta total na faixa de 40 - 95% e são caracterizados por uma estrutura reticulada de poros altamente interligados com tamanhos entre 200  $\mu\text{m}$  e 3 mm. Conforme Silveira (2007), este método de processamento é o mais conhecido e empregado na produção de cerâmicas macroporosas. A otimização das etapas do processo (escolha da espuma polimérica, preparação da suspensão cerâmica, impregnação, secagem e tratamento térmico) permite o desenvolvimento de materiais com características desejáveis para aplicações específicas. Peças produzidas por esse método de processamento podem ser vistas na Figura 4.

Segundo Banhart (2007) as principais deficiências das técnicas de fabricação de espumas metálicas se concentram na pouca compreensão dos mecanismos básicos da obtenção das espumas; na alta dispersão da qualidade final e nos métodos e parâmetros pré-definidos de processamento; na pouca compreensão da correlação entre morfologia dos poros, estrutura e propriedades da espuma; e nas propriedades físicas ruins para quase todas as aplicações; no alto custo, entre outros, levando à necessidade dos mais diversificados estudos.

Figura 4 – Materiais porosos obtidos pelo método de réplica.



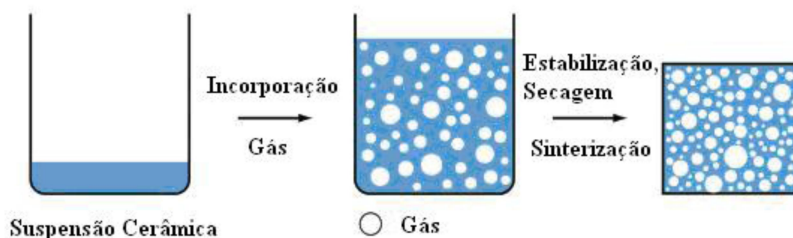
Fonte: (Souza, 2008).

### 2.2.4 – Espumação direta (*Direct Foaming*)

O processo de espumação direta oferece um método fácil, barato e rápido para a preparação de cerâmicas porosas com porosidade aberta ou fechada na faixa de 40 a 97%. Na Figura 5 é mostrado um esquema do processamento utilizado na produção de cerâmicas porosas pelo método denominado de *direct foaming*. Para Barg et al. (2008), este método consiste na incorporação de um gás em uma suspensão, que é primeiramente estabilizada, seca e finalmente sinterizada. Esta sequência de procedimento é realizada, tendo como objetivo se manter uma estrutura de bolhas de ar, no interior e superfície do material. Na maioria dos casos, as espumas consolidadas são posteriormente sinterizadas a altas temperaturas para a obtenção de cerâmicas porosas de alta resistência.

A porosidade total neste método é diretamente proporcional à quantidade de gás introduzida na suspensão ou meio líquido durante o processo de formação da espuma. O tamanho dos poros, por outro lado, é determinado pela estabilidade da espuma antes da consolidação. Estas espumas são termodinamicamente instáveis e processos usados para a desestabilização destas espumas aumentam significativamente o tamanho das bolhas incorporadas, resultando em grandes poros na microestrutura final desses materiais. Portanto, a questão mais crítica neste método é a maneira utilizada para estabilizar as bolhas incorporadas dentro da suspensão inicial ou meio líquido (Studart et al., 2006).

Figura 5 – Etapas do processo de espumação direta.



Fonte: adaptado de (Studart et al., 2006).

### 2.2.5 – Agentes formadores de poros (material de sacrifício)

Conforme Degischer (2002), o uso de material de sacrifício (*space holder*) na metalurgia do pó é uma técnica conhecida para criar diferentes tamanhos de poros e alcançar densidades relativas abaixo de 40% da densidade teórica do material. A técnica, conforme mostrada no esquema da Figura 6, consiste na preparação de um composto bifásico constituído de uma matriz contínua de partículas metálicas ou cerâmicas com uma fase sacrifício dispersa homogeneamente.

Inicialmente é necessário realizar uma a seleção dos pós que constituirão a matriz do material poroso, bem como, dos materiais de sacrifício mais adequados. Diversos fatores serão decisivos na seleção destas matérias-primas, mas tais como: a aplicação de engenharia, características do processamento, entre outros. Desta forma, conhecer as características do material de sacrifício é de fundamental importância para possibilitar a seleção adequada deste insumo para o processo e a aplicação do material projetado.

O material de sacrifício pode ser tanto um material orgânico combustível que queima durante o aquecimento ou um aditivo solúvel resultando em poros por dissolução. Há uma grande quantidade de materiais precursores os quais podem ser utilizados como formador de poros: sais, esferas poliméricas, fibras, óleos, naftaleno, resinas fenólicas, amidos, cera, compostos cerâmicos, carbono entre outros. (Ashby et al., 2000). Bons resultados podem ser alcançados com o uso de carbamida (ureia), a qual pode ser removida termicamente com temperaturas abaixo de 200 °C.

Após a seleção das matérias-primas, estas devem ser misturadas. Equipamentos como misturadores são amplamente empregados para a realização desta etapa de processamento. Algumas vezes materiais aglutinantes são incluídos para permitir a mistura homogênea dos pós das fases matriz e porosa. Estes aglutinantes podem, por exemplo, polímeros de baixo peso molecular, facilmente removíveis por processos de aquecimento.

Durante a etapa de conformação mecânica, alguns métodos podem ser usados para dar a forma final à mistura de pós: simples compactação, extrusão ou laminação. No entanto, o material deve apresentar as características necessárias para possibilitar seu processamento. Tomando como exemplo a compactação, o material deve apresentar, entre outras características, escoabilidade para o preenchimento da cavidade de moldagem do compactado.



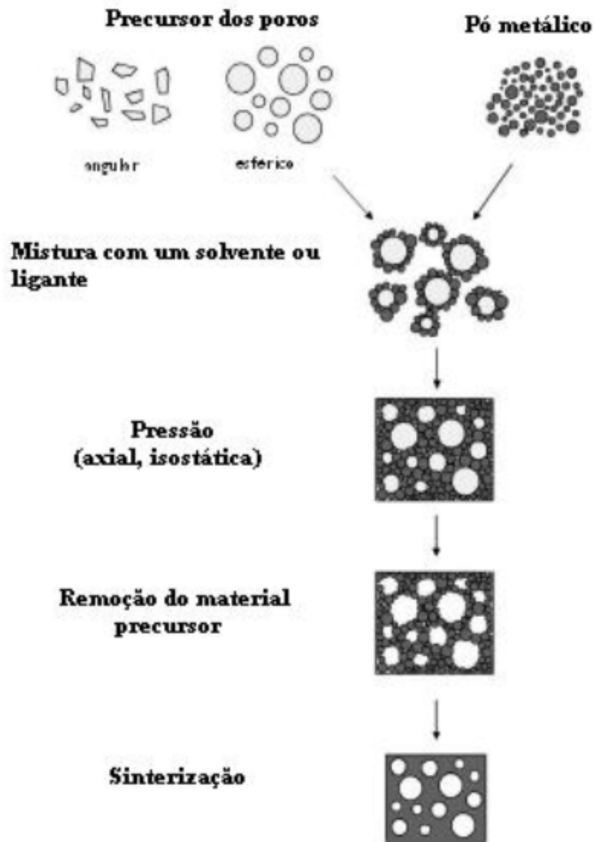
Depois de efetuada a etapa de conformação mecânica, será então preciso submeter o compactado ao processo de remoção do material de sacrifício. Isso pode ser feito por meio de tratamentos térmicos específicos, onde os materiais de sacrifício podem ser removidos. Após a remoção são gerados vazios com a mesma forma dos materiais precursores. Para Studart et al. (2006), a metodologia de remoção do material de sacrifício do interior do compactado, depende primeiramente do tipo de material empregado como formador de poro.

Concomitante ao processo de remoção do material de sacrifício ocorre o processo de sinterização. Este processo garantirá à fase matriz a resistência mecânica para as demais etapas de processamento, bem como para a aplicação final de engenharia. Este processo será explicado mais detalhadamente no item 3.5.

A desvantagem desta técnica é que quando se deseja elevado grau de porosidade, um grande volume de material de sacrifício é necessário e isso leva ao desenvolvimento de uma grande quantidade de gás quando usada uma fase orgânica durante a remoção/sinterização, podendo resultar na formação de rachaduras no corpo poroso (Mocellin, 2012). A forma e o tamanho dos poros são controlados pelas características do material de sacrifício e este possível controle das características estruturais do componente poroso final é feito através da seleção do material precursor adequado é uma das principais características dessa técnica. Podem ainda ser obtidas também estruturas com gradientes, usando materiais precursores com várias dimensões (Colombo, 2005).

A resistência mecânica do material poroso produzido pelo método de material de sacrifício é usualmente maior que em materiais feitos pelo método de réplica (Studart et al., 2006).

Figura 6 – Etapas do processamento com emprego de material de sacrifício.



Fonte: adaptado de (Banhart, 2000).

### **CAPITULO 3 – PROCESSAMENTOS DE MATERIAIS POROSOS VIA TÉCNICAS DE MATERIAIS PARTICULADOS**

O objetivo geral do presente trabalho é o de estudar a influência dos parâmetros de processamento na evolução da estrutura porosa formada nos materiais porosos produzidos via técnicas de materiais particulados. A pesquisa então se concentrou na utilização de matéria prima na forma de pós e na influência das características do pó e das técnicas de processamento na porosidade obtida. Possivelmente a principal vantagem do processamento de materiais particulados é a capacidade produtiva, pois este processo permite a produção seriada de componentes acabados. Além das vantagens econômicas, esta técnica é muito versátil permitindo projetar facilmente as características da estrutura porosa necessária a cada aplicação específica. Pode-se citar, como exemplo, a flexibilidade para a obtenção de canais porosos com diâmetro projetado, variando-se amplamente desde frações de micrometros até milímetros. Outra grande vantagem do processamento de pós é a grande variedade de técnicas de consolidação desse tipo de matéria prima. Como técnicas de consolidação de pós exemplificam-se: compactação uniaxial em matrizes, compactação isostática, laminação, extrusão e injeção de pós, colagem de barbotina, entre outras.

Uma quantidade cada vez maior de materiais e componentes acabados, utilizados nos mais diversos ramos da engenharia, são produzidos pela consolidação de seus pós (Klein, 1992). Ainda para Klein (1992), existem duas razões que conferem importância aos materiais produzidos por pós e por consequência ao seu processo de fabricação. A primeira e mais importante é que esta tecnologia permite a fabricação de materiais sinterizados que não poderiam ser obtidos por outras vias de processamento. A segunda razão é econômica, pois permite a obtenção de materiais sinterizado produzidos a menores custos de fabricação.

Conforme Klein (1992), este método de fabricação de materiais apresenta a vantagem (quando comparado com outros processos de conformação primária) de permitir, ao mesmo tempo em que é formado o material sólido, a obtenção da geometria final da peça. Outro fator que representa uma vantagem tecnológica ao processamento de componentes a partir de pós é a possibilidade de obter tolerâncias dimensionais que, em outros processos, requereriam operações secundárias de acabamento final. Com isso, tem-se uma redução de etapas durante o processo de fabricação com consequente redução de custos.

O processo de obtenção de materiais a partir de pós ocorre por meio das seguintes etapas de processamento: obtenção dos pós, preparação dos pós (misturas, moagens e granulações), conformação e sinterização do corpo conformado. Conforme o projeto da microestrutura que se deseja obter, etapas adicionais podem ser incluídas na rota de processamento. Diversos tipos de materiais podem ser empregados nessa técnica de processamento, tais como: materiais cerâmicos, metálicos, poliméricos e compósitos. O processamento de materiais a partir do pó permite a obtenção de microestruturas específicas para as aplicações particulares, o que confere importância especial a esta técnica de fabricação na área de novos materiais. Exemplo disso é o desenvolvimento de materiais porosos para tubos de calor e sistemas de troca térmica.

### 3.1 – INFLUÊNCIAS DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA FORMAÇÃO DO CORPO POROSO

As características decorrentes da influência do tamanho de partícula, quando se refere ao desenvolvimento de materiais processados por pós, na maioria das vezes estão diretamente ligadas ao desejo de densificação do corpo poroso. Por essa razão, a maioria dos estudos está voltada ao controle da densificação do corpo sinterizado final.

Densificar corpos sinterizados é de interesse na obtenção de peças para materiais estruturais, eletrônicos, nucleares entre outros. Por outro lado, empacotamentos de baixa densidade são empregados na produção de filtros e revestimentos isolantes (Conceição, 2011). Para obtenção de materiais processados por pós (tanto de alta densidade quanto de baixa densidade) as principais propriedades dos pós que podem influenciar o processamento são as mesmas. Sendo as seguintes a serem apreciadas: tamanho e distribuição de tamanhos dos pós (granulometria), forma, resistência mecânica e teor de contaminantes e densidade aparente (que inclui os poros dentro de cada partícula). Muitas destas propriedades estão diretamente relacionadas com a técnica de obtenção do particulado. A distribuição do tamanho das partículas (granulometria) é um importante fator que afeta o comportamento durante a sinterização, a conformação e por decorrência as propriedades da peça final.

Para Vieira (2006), nos processos de colagem onde se almeja a obtenção de corpos finais com alto grau de densificação podem ser obtidos por meio de uma mistura com presença de partículas de grandes dimensões, cujos interstícios podem ser preenchidos por partículas

menores, gerando novos interstícios que, por sua vez, serão preenchidos por partículas ainda menores e assim sucessivamente. Além disso, devem-se ter as partículas finas em quantidades suficientes para que o compactado sinterize adequadamente. Porém, ainda segundo Vieira (2006), quando a distribuição de tamanhos de partícula é mais estreita, verifica-se a tendência de se obter compactados porosos e com distribuição de tamanho de poros igualmente estreita. Do mesmo modo, o tamanho médio dos poros diminui com a redução do tamanho de partículas.

Um empacotamento monomodal de partículas (partículas de mesmo tamanho) deixa vazios (poros) entre as partículas, e na maioria dos casos essa densidade de empacotamento pode ser melhorada pela adição aleatória de partículas menores. O volume de uma quantidade de esferas, de modo que todas apresentem o mesmo tamanho, sendo empacotadas num arranjo cúbico simples ocupa 52% do espaço. A proporção de espaços vazios fica em 48%. Quando são adicionadas a este volume partículas de menor tamanho, elas tendem a ocupar esses espaços, reduzindo-se o volume de vazios. Da mesma forma, um pó com diferentes tamanhos de partículas apresenta maior densidade aparente que um pó com tamanho único de partícula.

Deste modo, quando é desejado um produto final poroso (por exemplo, um filtro de material metálico) é desejável o uso de partículas aproximadamente esféricas e com um único tamanho. Obter pós com um único tamanho de partícula na prática comercial é bastante difícil, e quando obtido é bastante custoso. Assim, a distribuição de tamanho de partícula deve apresentar uma faixa mais estreita de valores, ou seja, o comportamento mono modal, o que dificulta o empacotamento de partículas.

### 3.2 – ASPECTOS DE DISTRIBUIÇÃO DOS PÓS MISTURADOS (*SPACE HOLDER* + PÓ DA MATRIZ) E ESTRUTURA POROSA FORMADA

Dentre os aspectos que devem ser levados em consideração durante o processamento de materiais porosos com distribuição de poros bimodais está a relação existente entre o tamanho das partículas que formarão o esqueleto físico do material e também os poros de menor tamanho de raio, com o material de sacrifício (responsável pela formação de poros secundários com maior dimensão de raio). Para melhor compreensão desta relação entre a distribuição de tamanho de partícula adequada e a presença do material de sacrifício, tais

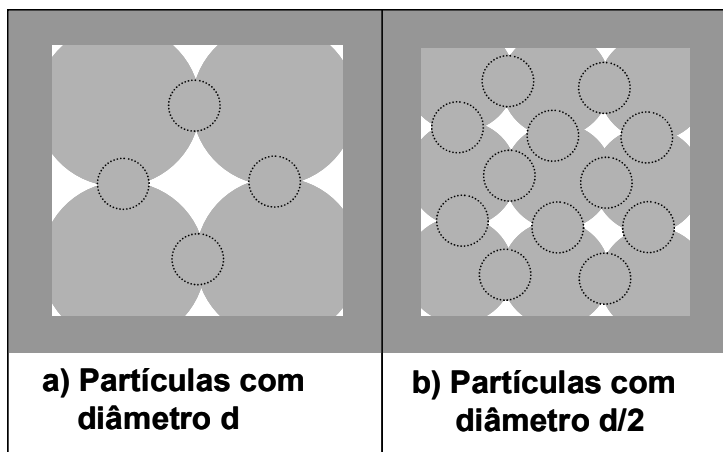
parâmetros serão separados e explicados inicialmente de modo independente.

A distribuição do tamanho de partícula na formação do corpo poroso é um parâmetro de fundamental relevância a ser considerado, visando à capacidade de formação de um esqueleto poroso que garanta a integridade física do corpo planejado, e assim, a suas funções de engenharia. Para tanto, é necessário selecionar partículas de pós, como explicado no item 3.1. Esse item explana que para se obter um processo com a máxima densificação do material, devem estar presentes na mistura, pós com distribuições de partículas com tais características que permitam que os vazios gerados pelo empacotamento formado pelas partículas maiores sejam preenchidos por partículas de menores tamanhos de raio. Distribuições de tamanhos de partículas adequados a densificação desejada garantirão, na verdade, uma maior densidade de *necks* formados (número de *necks* por unidade de volume). Durante o processamento de materiais porosos, o mesmo princípio também pode ser aplicado, porém, sem o objetivo de se conseguir a máxima densificação do material.

Para um melhor entendimento deste princípio, consideram-se dois volumes. Estes volumes contêm iguais massas de partículas, no entanto, as partículas presentes em cada volume diferem em relação do seu tamanho de raio. Considerando que a Figura 7 representa corpos porosos provenientes de partículas com dois tamanhos diferentes de raios, após serem submetidos ao processo de sinterização, ambos sob as mesmas condições de processamento.

A Figura 7 mostra partículas com diâmetro  $d$  empacotadas no arranjo cúbico simples. Ao final do processo nota-se a presença de um pequeno número de *necks* (apenas 4 contatos neste caso). Em aplicações onde se deseja alto grau de densificação do material à quantidade de contatos formados entre as partículas é um dos fatores que determina, por exemplo, a resistência do material. O mesmo efeito ocorre com materiais porosos, à pequena quantidade de poros presente no volume, não garante integridade física para a aplicação.

Figura 7 – Esquema de empacotamento em materiais porosos.



Fonte: adaptado de notas de aula Klein (1989).

Na Figura 7 b), para o mesmo volume definido, é verificada a presença de partículas com diâmetro de  $d/2$ , em maior número e aqui estão igualmente empacotadas, em arranjo cubico simples. Neste caso, o maior número de contatos entre partículas provocam a formação de um maior número de *necks*, garantindo maior resistência estrutural e menores raios de poros. Assim, fica demonstrado que na obtenção de materiais porosos, (como os projetados no presente trabalho) se faz necessária à presença de partículas de menores tamanhos, formando um grande número de contatos entre as partículas.

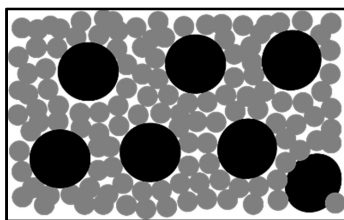
Para algumas aplicações como, por exemplo, no bombeamento de fluidos em sistemas térmicos ou em buchas autolubrificantes, para que ocorra o fenômeno de transporte de fluido, é necessária a existência de poros interconectados, com diâmetro tal que permita o efeito de bombeamento por capilaridade.

A formação de um material poroso bimodal seria interessante, pois alia grande capacidade de bombeamento capilar (poros pequenos) e baixa perda de carga (poros grandes), e desta forma depende da relação presente entre a matriz e o material formador de poros. Esta estrutura porosa bimodal depende da seleção do diâmetro de partícula, relação da porosidade secundária, agente formador de poros secundários. No esquema mostrado na Figura 8 a) é possível verificar a presença de uma determinada quantidade unitária de material de sacrifício (no caso a grafita representada por esferas pretas) que estão circundadas por materiais formadores da fase matriz, representados por esferas cinza. O

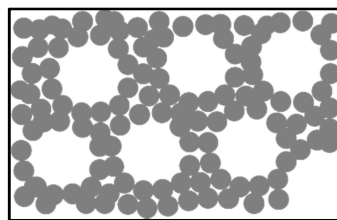
que se pode verificar pelo esquema da Figura 8 é que, a proporção de pó da fase matriz e de material de sacrifício presente após o processo de conformação garantirá a presença de uma estrutura de porosidade bimodal. Na Figura 8 b), em esquema do mesmo material o esquema mostra o mesmo material, concomitantemente à etapa de sinterização. Após processo de remoção e sinterização, a representação indica a presença de uma camada de partículas da fase matriz, contornando os vazios oriundos da remoção do material de sacrifício, e desta forma, garantindo a resistência física do material.

Em contrapartida as Figuras 9 a) e b) indicam que a relação existente entre a quantidade de pós da fase matriz e de grafita não é adequada, mostrando a presença em excesso da grafita não permitindo, desta forma, suficiente formação de necks entre as partículas de pó da fase matriz. Porém, pela grande presença de grafita é possível formar uma microestrutura com grande porcentagem de vazios intercomunicados. Para a espessura da camada observam-se poucas camadas sobrepostas, não garantindo a integridade física do material poroso. Possivelmente mesmo que esse material tenha sido submetido a todas as etapas de processamento, o material final não apresentará resistência física para seu emprego tecnológico.

Figura 8 – Condição adequada na relação partículas da fase matriz e material de sacrifício.



a) Processo de conformação

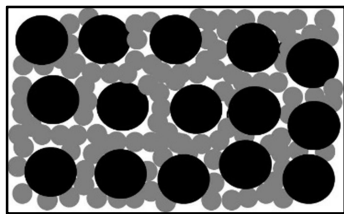


b) Remoção grafita e sinterização

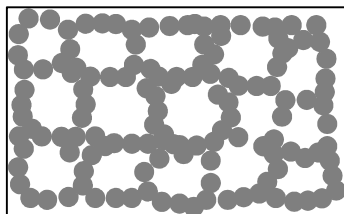
Fonte: autor.

Figura 9 – Condição não adequada na relação partículas da fase matriz e material de sacrifício.





a) Processo de conformação

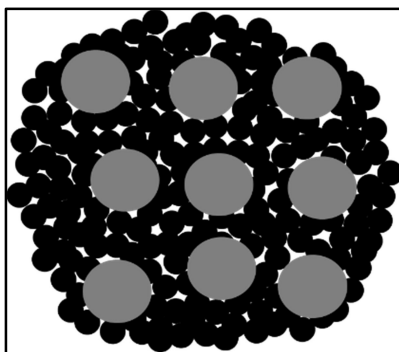


b) Remoção grafita e sinterização

Fonte: autor

A Figura 10 representa um material cujas dimensões do agente formador de poros (grafita) são muito menores que as partículas de pó, onde se verifica que o material de sacrifício fica localizado no entorno das partículas do material poroso da fase matriz. Nessa condição é possível verificar que a presença de ligações físicas na matriz do material poroso será muito restrita ou mesmo inexistente, impossibilitando a formação de um corpo com uma resistência física mínima.

Figura 10 – Esquema da mistura de dimensão da grafita muito menor que a partícula de pó.



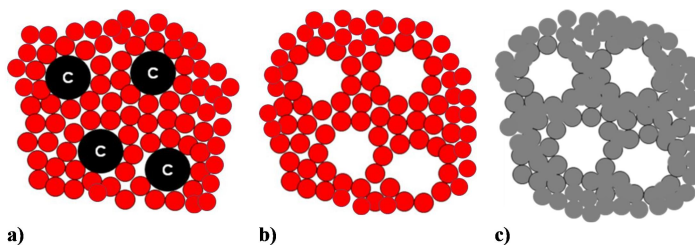
Fonte: autor

### 3.3 – POROS SECUNDÁRIOS (REMOÇÃO DO MATERIAL DE SACRIFÍCIO)

Mocellin (2012) desenvolveu um estudo com o objetivo de produzir materiais porosos acabados com elevado grau de porosidade aberta (maior que 75%). Neste estudo foi empregado, óxido de ferro como material da fase matriz e aglomerados de grafita como fase formadora dos poros secundários. O emprego do óxido de ferro se deu em função do baixo custo de aquisição desse insumo no mercado local. A utilização da grafita como material formador de poro também estava relacionado ao baixo custo do insumo, assim como às particularidades do processo escolhido.

A Figura 11 mostra o material desenvolvido por Mocellin (2012) durante várias etapas de processamento. O esquema da Figura 11 a) indica a microestrutura formada durante o processo de conformação da matéria-prima. Nesta imagem pode-se perceber que a proporção de material de sacrifício permite que a sinterização das partículas da fase matriz forme camadas com espessura suficiente para garantir a integridade física do material final. Após a remoção do agente formador de poros, Figura 11 b), a amostra já apresenta os vazios esperados, pela remoção do material de sacrifício. O elevado número de contatos confere resistência mecânica maior ao esqueleto sólido poroso obtido por sinterização, no tratamento térmico de remoção das partículas de material de sacrifício. A Figura 11 c) apresenta esquematicamente a estrutura porosa do material sinterizado após a redução.

Figura 11 – Esquema da microestrutura planejada por Mocellin (2012) durante as etapas de processamento.



Fonte: adaptado de (Mocellin, 2012).

O material desenvolvido no trabalho de Mocellin (2012) tem como campo de aplicação a absorção de ruídos em equipamentos industriais. Para isto, a metalurgia do pó se apresentava como processo de fabricação de componentes acabados de grande potencial. No

entanto, não é possível alcançar a elevada porosidade aberta requerida apenas por ajuste dos parâmetros do processo de fabricação a partir do pó, como pressão de compactação, tempo e temperatura de sinterização (Mocellin, 2012). Quando se necessita obter um elevado grau de porosidade secundária interconectada e aberta, conforme exigido pelas aplicações, recorre-se a presença de uma fase de sacrifício durante o processamento.

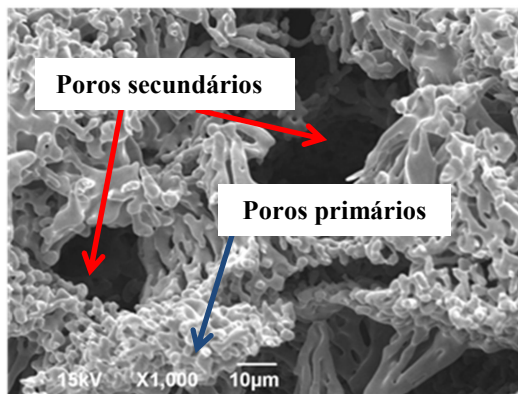
No presente, partiu-se de uma mistura de pó de óxido metálico + pó de grafita como fase de sacrifício. Nas composições estudadas, o óxido metálico atua como o agente responsável por garantir a formação da fase matriz do material, enquanto que a grafita atua como agente formador de poros secundários intercomunicados, sendo removidos durante o ciclo térmico de sinterização.

O controle dos parâmetros de processamento, como a quantidade de partículas da fase removível, seu tamanho e formato, a pressão de compactação, a temperatura e o tempo de sinterização são de fundamental importância para obtenção de componentes que apresentem uma estrutura porosa adequada. Além de apresentar uma determinada resistência estrutural para desempenhar satisfatoriamente a sua aplicação específica.

A grafita utilizada como fase de sacrifício é um sólido lamelar que cisalha facilmente durante o processamento, principalmente durante a etapa de homogeneização mecânica da mistura dos pós e na conformação das peças (compactação), resultando em lamelas de grafita entre as partículas do pó. O fato de a grafita ser um sólido lamelar permite o controle da distribuição e do formato dos poros. A Figura 12 retirada do trabalho de Mocellin (2012), essa imagem mostra o resultado final obtido após a remoção do material de sacrifício, concomitantemente com a sinterização seguida de redução do óxido de ferro.

Uma verificação mais detalhada da Figura 12, revela uma microestrutura bastante refinada, indicando a presença de uma microestrutura formada por poros primários finos (diâmetros de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ ) e por poros secundários grosseiros (diâmetros de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ ). A porosidade fina foi formada pelo processo de sinterização entre as partículas de pó do óxido de ferro. Já a porosidade grosseira foi formada pelos vazios deixados após a remoção dos agentes formadores de poros secundários.

Figura 12 – Micrografia de material com porosidade bimodal, seguido de redução na temperatura de 1050 °C.



Fonte: (Mocellin, 2012).

Para que ocorra a formação de poro secundário, a grafita precisa ser removida do compactado, sem que ocorram distorções no corpo de prova. Durante o processo de tratamento térmico a grafita está sujeita a uma atmosfera redutora rica em oxigênio, desta forma a remoção da grafita se dá por fenômeno de oxidação da grafita no interior do material poroso.

### 3.4 – ASPECTOS TERMODINÂMICOS E REAÇÕES DA FASE DE SACRIFÍCIO

O fenômeno de reação do oxigênio com o carbono da grafita é considerado por Zacharia (2004) uma das reações mais simples onde o carbono elementar possa estar envolvido. No entanto, conforme o mesmo autor, apesar da simplicidade dessa reação, a mesma é chave para diversas aplicações na engenharia, merecendo desta forma atenção especial às suas peculiaridades.

A reação gás-sólido que pode ser verificada entre o oxigênio molecular e a superfície de carbono pode ser modelada utilizando-se, os modelos de Langmuir-Hinshelwood (LH) ou de Eley-Rideal (ER). Empregando o mecanismo de LH, o fenômeno de oxidação da superfície de grafeno, ocorre em duas etapas distintas: (1) adsorção do oxigênio molecular no plano basal formando um precursor de estado de fisissorção; (2) difusão superficial das moléculas de oxigênio, para o interior dos defeitos cristalinos, como vacâncias e planos de

discordâncias, presentes na estrutura do grafeno. Os estudos relacionados à oxidação da grafita apresentam considerável interesse, devido ao intenso emprego desse material em diversas áreas, mas em especial ao seu emprego em reatores nucleares. No emprego de materiais de grafita em sistemas nucleares, um dos momentos mais críticos durante a operação de um reator, como quando, por acidente, o grafite a alta temperatura é exposto ao oxigênio.

A oxidação do grafite em ar é controlada pela cinética química e pela baixa temperatura, no entanto envolve limites de difusão em temperatura elevada. No limite das temperaturas mais baixas, a taxa de oxidação depende da concentração de oxigênio da fase gasosa e da reatividade intrínseca do material, que está diretamente relacionada à microestrutura do mesmo. À medida que a temperatura aumenta, a taxa de oxidação se torna mais sensível à concentração de oxigênio na superfície e o mecanismo desloca-se para difusão no poro. A Tabela 1 mostra as diversas reações de oxidação da grafita, bem como os produtos obtidos. A equação que representa a reação (1) indica a reação mais básica de combustão, sendo o processo que fornece maior quantidade de energia, sendo denominada de reação primária de oxidação do carbono. Esta reação indica que o produto formado na oxidação do carbono (C) com o oxigênio (O<sub>2</sub>) é obtido preferencialmente o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Tabela 1 – Reações de oxidação da grafita

$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	(1)
$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$	(2)
$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)}$	(3)
$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	(4)
$CO_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$	(5)
$2CO_{(g)} \rightarrow C_{(s)} + CO_{2(g)}$	(6)
$C_{(s)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_{4(g)}$	(7)

Fonte: autor

A equação da reação (2) representa uma reação com insuficiência de oxigênio, gerando por consequência um produto de menor concentração de O<sub>2</sub>, no caso o monóxido de carbono (CO); a reação (3) ocorre quando o processo de oxidação se dá em presença de vapor de

água, essa característica atmosférica é de grande importância durante o processo de obtenção industrial de  $H_2$  e  $CO$ ; a reação (4) mostra a reação do  $CO$  com o  $O_2$ , produzindo o  $CO_2$ ; a reação (5) indica a reação de deslocamento água-gás. As reações de número (6) e (7) não serão consideradas no fenômeno de oxidação em estudo. Mais detalhes sobre estas reações podem ser encontrados na literatura (Propp, 1998).

Em temperaturas ainda mais elevadas, o processo de oxidação torna-se estritamente limitado à camada da superfície e é controlado pela transferência de massa da espécie de gases ( $O_2$ ,  $CO$  e  $CO_2$ ) através da camada limite na interface sólido-gás. A intrínseca relação das propriedades dos materiais (tamanho, forma e cristalinidade dos grãos que compõe o grafite, distribuição de porosidade interna, teor de impurezas no ligante, etc.) e os parâmetros cinéticos, incluindo limites de temperatura para a oxidação em regimes (1) e (2), ainda não estão bem compreendidos.

Empregando amostras da grafita em pó, são realizadas medidas para determinação de taxa de oxidação, utilizando para isso a técnica de análises termogravimétricas (ATG). No entanto, foi relatado que, mesmo para amostras em pó, as taxas de oxidação livre dos fenômenos de difusão puderam ser avaliadas apenas para o peso das amostras de 5-10 mg com taxas de fluxo de ar de 100 ml/min. Os efeitos de difusão e morfologia do material durante a oxidação tornam-se cada vez mais importantes para as amostras de grandes dimensões, com tamanhos de vários milímetros e pesos de vários miligramas. Um exemplo disso são os materiais cristalinos, que apresentam átomos dispostos em uma determinada estrutura organizada, uma vez que essa configuração representa uma minimização da sua energia potencial (Callister, 2001).

De modo geral, os materiais cristalinos apresentam uma série de defeitos em sua estrutura, como vacâncias e discordâncias. Essas imperfeições cristalinas ocorrem devido à tendência de maximização da entropia do material (Mehrer, 2007). O potencial termodinâmico que permite a dedução da configuração de mínima energia e máxima entropia de um sistema é a energia livre que é fornecida com base na equação (8):

$$G_b = U + p.V - T.S \quad (8)$$

Onde:  $G_b$  é a energia livre do sistema,  $U$  é a sua energia interna,  $p$  é a pressão,  $V$  o volume,  $T$  a temperatura e  $S$  é a entropia do sistema em questão.

Quando o sistema é constituído por mais de uma partícula, não estando dessa forma em sua configuração de equilíbrio, as regiões de interface entre as partículas e/ou poros apresentam rompimento da estrutura cristalina, formando assim regiões com elevada densidade de energia. Como consequência da presença dessas regiões, durante a ocorrência do fenómeno de sinterização o sistema busca formas de diminuir sua energia. Um dos meios que o sistema encontra para diminuir sua energia é reduzindo sua área de interface. A variação da energia livre do sistema durante a sinterização é equacionada conforme a equação (9):

$$dG = \gamma_{sv} \cdot dA + \gamma_{ss} \cdot dA \quad (9)$$

Onde:  $dG$  é a variação da energia livre do sistema,  $\gamma_{ss}$  e  $\gamma_{sv}$  são as energias de interface entre sólido-sólido e sólido-vapor, respectivamente e  $dA$ , a variação do elemento de área. Para sólidos cristalinos, a energia de interface  $\gamma_{sv}$  é da ordem de 1 a 2 J/m<sup>2</sup>, enquanto que a energia da interface  $\gamma_{ss}$  indica valores ainda menores e são dependentes das orientações cristalográficas das partículas.

### 3.5 – SINTERIZAÇÃO

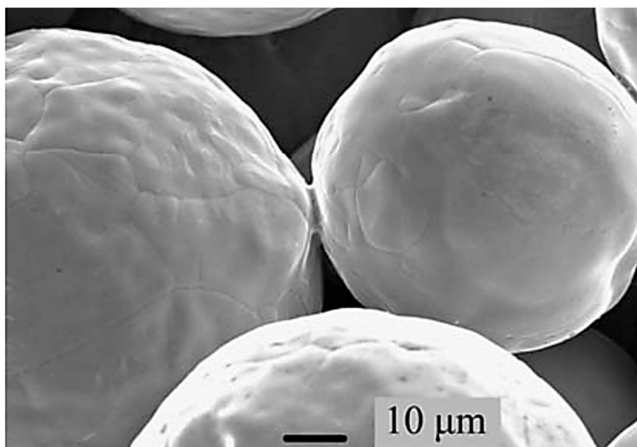
A sinterização é compreendida como uma das etapas a que o material particulado estará sujeito durante o processamento. Conforme Klein (1992), na prática a sinterização pode ser entendida como um tratamento térmico com controle de temperatura, tempo, atmosfera e taxas de aquecimento e resfriamento, no qual o corpo adquire a sua resistência física pela formação da continuidade da matéria entre as partículas (formação e crescimento de pescoços). Sob o ponto de vista termodinâmico, o corpo verde é um conjunto de partículas que com grande excesso de energia livre. Essa energia está presente na superfície livre e nos defeitos cristalinos das partículas de pó.

Quando o sistema é aquecido, este reduz gradativamente o excesso de energia livre por meio da redução da superfície livre e dos defeitos cristalinos, à medida que o calor passa a ativar os mecanismos de transporte de matéria.

Thümmeler e Oberacker (1993) mostram que não existe uma definição única para o fenómeno de sinterização, definindo-o como sendo o transporte de material termicamente ativado de uma massa de pó ou compactado poroso, onde a superfície específica sofre redução em função do crescimento do contato entre as partículas.

Por meio da análise da Figura 13, podem ser visualizadas partículas esféricas de pós de cobre atomizado, que após terem sido sujeitas ao processo de sinterização, mostram a presença de um pescoço (*neck*) formado no ponto de contato entre as partículas.

Figura 13 – Partícula de pó de cobre com formação de neck.



Fonte: Huang (2007).

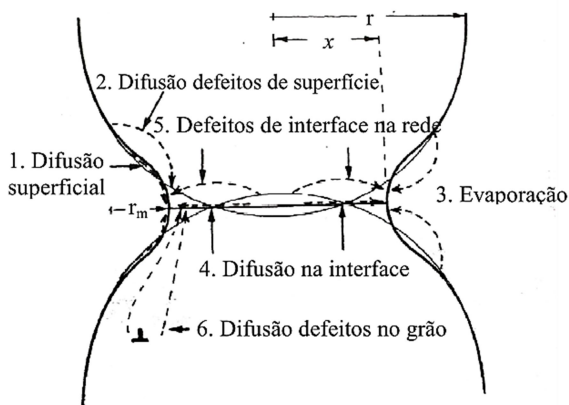
A dimensão do pescoço formado depende de parâmetros tais como: velocidade de aquecimento, tempo e temperatura de sinterização, material da partícula, tamanho original da partícula e distribuição de tamanho de partícula, bem como dos mecanismos de transporte de massa.

Conforme o tipo do material utilizado, muitas vezes é necessária a presença de uma atmosfera de proteção que impeça a formação de compostos indesejados, como óxidos, os quais dificultam o processo de sinterização (Klein, 1992).

O fenômeno que permite o crescimento dos grãos e sua consequente densificação ocorre em função da ação dos mecanismos de transporte de massa ativados pelo calor. Swinkles e Ashby (1981) classificaram os mecanismos de transporte de massa conforme a sua contribuição, para o fenômeno de sinterização. Os principais mecanismos classificados por Swinkles e Ashby podem ser vistos na Figura 14.



Figura 14 – Mecanismos de sinterização.



Fonte: adaptado de (Swinkles e Ashby, 1981).

Conforme Klein (1992), os mecanismos de transporte de massa no processo de sinterização podem acontecer tanto a nível superficial, quanto volumétrico, dependendo da força motriz dominante, presente no sistema. São classificados como: mecanismos de transporte superficial (difusão superficial) difusão na fronteira do grão e evaporação. A difusão na fronteira do grão é um mecanismo de difusão que ocorre devido a defeitos de grãos (vacâncias, interstícios e discordâncias). Segundo Swinkles e Ashby (1981) todos os mecanismos atuam para o crescimento do pescoço, no entanto, apenas os mecanismos indicados pelos números 4, 5 e 6 mostrados na Figura 14 de fato contribuem para o efeito de densificação do material. Na Figura 14,  $r$  representa o raio da partícula esférica, enquanto que  $r_m$  é referente ao raio de curvatura na região de pescoço e  $x$  é o raio do pescoço formado, ou seja, o raio do pescoço formado é o raio da circunferência contida no plano tangente as duas esferas presentes no ponto de contato.

O fenômeno de sinterização pode ser dividido em diversos estágios, sendo estes ligados ao crescimento e a formação do pescoço e às etapas de crescimento do grão e densificação do material particulado. Segundo Thümmeler e Oberacker (1993) a sinterização pode ser descrita com base em três estágios distintos:

- Primeiro estágio: durante o primeiro estágio, os contatos físicos existentes entre as partículas são transformados em pontos de

sinterização, ou seja, os pescoços propriamente ditos. Esses pescoços localizados no ponto de contato entre as partículas são pontos onde a matéria se tornou contínua a nível atômico por difusão de átomos. De acordo com um modelo experimental, o pescoço cresce seguindo uma lei exponencial em função do tempo. Nesta etapa, os contatos entre as partículas possuem a forma de microplanos e seus tamanhos dependem da pressão de compactação. A retração do pó é pequena e os poros ainda estão irregulares e interconectados e, portanto, as partículas permanecem discretas sem perda de seus formatos originais após a conformação.

- Estágio intermediário: durante o estágio intermediário, ocorre a maior parte da retração do corpo sinterizado. No decorrer deste estágio as partículas começam a perder suas formas originais, com consequente mudança das propriedades do componente pela geração de uma nova microestrutura.

- Estágio final: nesta etapa, os poros isolados tornam-se cada vez mais esféricos e a densificação pode atingir valores próximos à densidade teórica do material. Em casos onde os gases não difundem para fora do poro, ficando confinados no seu interior, a porosidade não poderá mais ser reduzida. Quando os poros são essencialmente vazios (sinterização a vácuo), ou quando os gases aprisionados difundem-se com facilidade através da matriz sólida, uma lenta densificação pode ocorrer na sequência, especialmente em microestruturas de grãos refinados. Dentro do processo de sinterização, a utilização de determinada técnica varia de acordo com sua aplicabilidade, viabilidade, custos envolvidos, entre outros parâmetros. Os dois principais efeitos que ocorrem durante a sinterização podem ser assim resumidos: diminuição da área superficial das partículas e a diminuição do volume do material.

### ***3.5.1– Força motriz para o processo de sinterização***

Quando uma massa de partículas de um ou mais componentes é aquecida, sendo submetida a uma determinada atmosfera, diversos processos podem ocorrer, tais como dissolução e reação entre os constituintes, assim como entre eles e a atmosfera, formação de novas fases, etc. (Silva, 1998). Conforme dito anteriormente no item 2.1, os materiais sólidos usualmente apresentam em sua constituição heterogeneidades e defeitos em sua estrutura. Agentes como contornos de grãos ou precipitados, produzem gradientes da energia livre dentro do

material. A eliminação destes agentes resulta numa diminuição da energia livre do sistema. Há concordância entre todos os autores que a força motriz para a sinterização é o decréscimo da energia livre interfacial, via a diminuição da superfície total do sistema de partículas, através da eliminação da porosidade (Silva, 1998). Se o sistema caminha para o estado de mínima energia, a determinadas condições, então é válido que:

$$\Delta G = \Delta G_s + \sum \Delta G_i < 0 \quad (10)$$

onde:  $\Delta G$  é a variação de energia livre total experimentada pelo sistema,  $\Delta G_s$ , é a variação da energia interfacial e  $\Delta G_i$ , é a variação de energia devido a algum outro processo. Um sistema somente alcançará sua configuração de menor energia se a força motriz for suficientemente intensa para vencer as barreiras de potencial criadas pelas heterogeneidades do material.

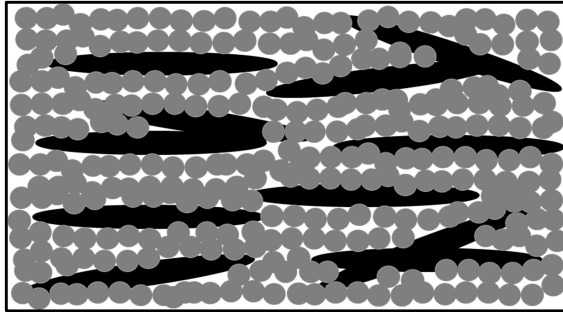
### 3.6 – MEIOS POROSOS COM POROSIDADE BIMODAL

Uma das aplicações onde estruturas de poros bimodais seriam de grande valia é em tubos de calor e sistemas similares. Em tubos de calor, o material poroso apresenta a função de realizar o bombeamento do fluido de trabalho da região do condensador para o evaporador. As estruturas monomodais, empregadas nesses sistemas empregam o princípio de capilaridade para executar a função de bombeamento capilar para o sistema operar. No entanto, a saída do vapor produzido pelo fluxo de calor na região do evaporador é dificultada pela estrutura porosa de distribuição de tamanho de partícula monomodal. Assim, se faz necessário que a microestrutura do material poroso propicie não apenas o bombeamento capilar, como também seja menos restritiva à liberação de vapor na região do evaporador.

A microestrutura desse material foi idealizada para operar respeitando as seguintes características de projeto: a porosidade primária presente na estrutura seria formada pela sinterização entre as partículas do pó cerâmico, produzindo os canais porosos de menor dimensão de raio, responsáveis pelo bombeamento capilar do fluido de trabalho; já a porosidade secundária existente no material seria formada pela remoção do agente formador de poros, tendo como consequência a presença de poros com maior dimensão de raio, diminuindo assim a perda de carga na liberação do vapor pela microestrutura. A Figura 15 mostra uma representação esquemática da estrutura porosa composta de uma

porosidade primária, formada pelos contatos entre as partículas do material particulado, e uma porosidade secundária, formada pelos vazios deixados pela saída do agente formador de poros.

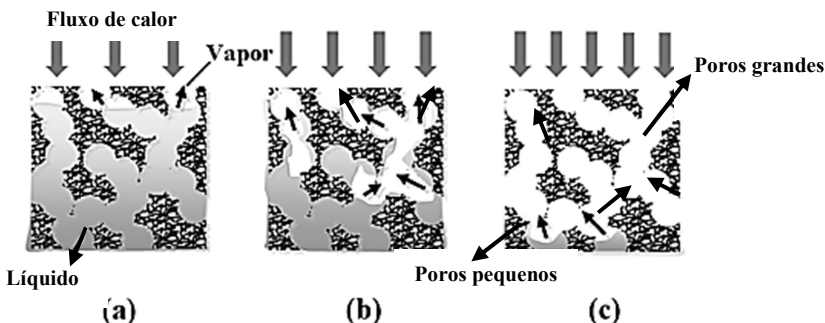
Figura 15 – Esquema representativo da estrutura porosa idealizada.



Fonte: autor.

Para Reilly et al., (2010) a principal função dos poros de diâmetros pequenos é a de fornecer bombeamento capilar ao fluido de trabalho necessário para o funcionamento de tubos de calor. Os poros de diâmetros grandes fornecem um caminho preferencial para a saída do vapor e para condução do líquido pelo dispositivo. Esse fenômeno pode ser visualizado na Figura 16.

Figura 16 – Fenômeno de evaporação na estrutura bimodal (a) primeira região; (b) segunda região; (c) terceira região.



Fonte: adaptado de (Yeh et al., 2009).

Segundo Yeh et al. (2009) quando submetido a grandes fluxos de calor, o material monoporoso apresenta certa limitação frente ao processo de evaporação, pois o vapor gerado fica aprisionado no interior dos poros, aumentando a resistência térmica do sistema. Como a condutividade térmica do vapor aprisionado é muito pequena, há um aumento da temperatura do evaporador. Essa característica é uma grande limitante para o emprego de estruturas monoporosas no transporte de grandes fluxos de calor. Assim, uma forma de melhorar a transferência de calor é diminuindo a quantidade de vapor aprisionado na estrutura. Para eliminar o problema de retenção de vapor no meio poroso, estruturas com distribuição de poro bimodal estão sendo desenvolvidas para aumentar a capacidade de transporte de calor em *loop heat pipes* (LHP).

Para Yeh et al. (2009), inicialmente a evaporação ocorre apenas na região de contato da estrutura porosa com a fonte de calor. Nesse momento, a transferência de calor é dominada principalmente pelo fenômeno condutivo, existindo apenas uma pequena quantidade de vapor gerada, onde os poros grandes permanecem preenchidos com o fluido de trabalho, conforme observado pela Figura 16 (a), correspondente à primeira região de evaporação.

A segunda região de evaporação localiza-se na interface líquido-vapor do material. Com o aumento do fluxo de calor aplicado, o vapor irá ocupar preferencialmente os poros de grandes dimensões do material, formando assim vias preferenciais para sua liberação. Consequentemente, os meniscos do material biporoso podem ser divididos em dois tipos: meniscos invertidos em pequenos poros e os de grandes poros. Como pôde ser visto na Figura 16 (b), isto ocorre por que o vapor conduzirem empurra a película de líquido para uma área de superfície maior para a sua evaporação e os pequenos poros continuarem a funcionar como rotas de abastecimento de líquido no meio biporoso.

A terceira região de evaporação é observada quando o caminho de vapor se desenvolve totalmente e o líquido fornecido pelos pequenos poros não é suficiente para abastecer o meio poroso. Desta forma, a diferença de temperatura aumenta drasticamente com o aumento do fluxo de calor aplicado, iniciando o fenômeno de secagem (*dryout*) no meio poroso como visto na Figura 16 (c), que no tramite pode cessar completamente a transferência de calor.

Vityaz et al., (1984 apud Semenik et al., 2008) desenvolveu um estudo onde o meio poroso empregado foi submetido a um processo de oxidação, formando uma estrutura com dois níveis de porosidade. Esse sistema foi capaz de transportar calor com uma eficiência cinco vezes

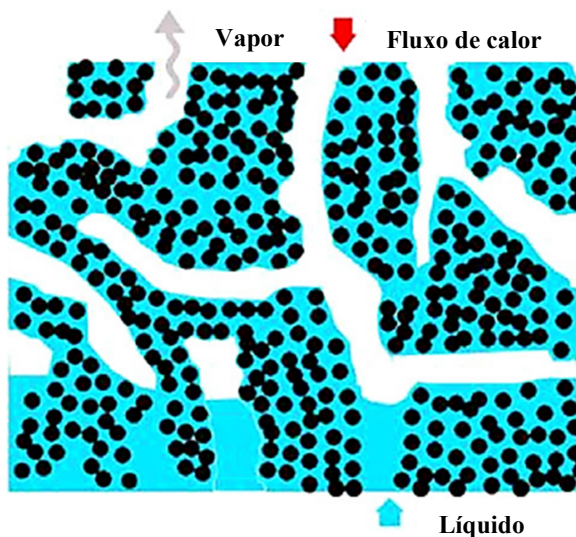
maior quando comparado com um material poroso sem passar pelo processo de oxidação. Nesse estudo foi verificado que, por meio do processo de oxidação, é formado sobre a superfície do cobre metálico uma superfície porosa com alta capacidade de bombeamento capilar.

Semenic et al., (2008) cita outros trabalhos onde estruturas capilares biporosas são usadas para aumentar a capacidade de transferência de calor de sistemas térmicos do tipo tubos de calor. Esses trabalhos são: (Zou, 1999); (Cao et al., 2002) e (Wang, 2004).

O trabalho de Li et al., (2012) mostra o desenvolvimento de um material com dupla porosidade para aplicação em *Flat loop heat pipe* (FLHP). Conforme Li et al., (2012) o desempenho do material poroso em FLHP é determinado principalmente pelo raio de poro e quantidade de poros. Com poros mais finos, o meio poroso pode fornecer ao FLHP maior força capilar; com maior porosidade, a permeabilidade do meio poroso é maior, significando uma menor resistência para o fluido no interior do material poroso. No entanto, a existência de poros muito finos provocará uma redução na permeabilidade, levando a aumentar a resistência hidráulica bruscamente. Portanto, meios porosos com raios de poros bastante finos precisam de elevada porosidade, essa característica também gera no meio poroso uma baixa condutividade térmica, o que é desejável, pois esta característica reduz as perdas de calor para a câmara de compensação.

Numa condição de elevado fluxo de calor, a taxa de fluxo de vapor e de líquido são igualmente grandes no evaporador. Devido à existência de poros de raios pequenos, a estrutura monoporosa produzirá alta resistência hidráulica, que é uma das razões mais importantes da secagem (*dryout*) no evaporador. Segundo Semenik (2009) o melhor resultado de fluxo transportado crítico para um material monoporoso foi de  $300 \text{ W/cm}^2$ . Por essa razão alguns estudiosos propõem o uso de materiais porosos com biporos; Vityaz et al., (1984 apud Semenik et al., 2008), Konev et al., (1987 apud Li et al., 2012) e Li et al. (2012).

Figura 17 – Esquema do material biporoso.



Fonte: adaptado de (Li et al., 2012).

Como mostrado na Figura 17, os dois tipos diferentes de poros permitem ao material poroso conseguir um melhor desempenho através da separação de líquido e vapor: o poro de grande dimensão pode reduzir a resistência hidráulica do líquido de forma eficaz, além de proporcionar uma área extra para evaporação do líquido em película. O poro de raio reduzido mantém a força capilar do sistema (Li et al., 2012). No trabalho de Li et al., (2012) foi empregado pó de níquel com diâmetro médio de partícula de aproximadamente  $2,5 \mu\text{m}$ . Também foi empregado carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) misturado ao pó de níquel como agente formador de poros secundários. Foram adicionados na quantidade de 10, 20 e 30 % em volume. O estudo de Li et al., (2012) teve como objetivo principal a manufatura de meios biporosos para emprego em LHP em condições de alto fluxo de calor ( $1 \text{ kW}/\text{cm}^2$ ). Para a obtenção do material com as características desejadas, dois métodos de conformação de pós metálicos foram empregados: processo de prensagem e de deposição de pós.

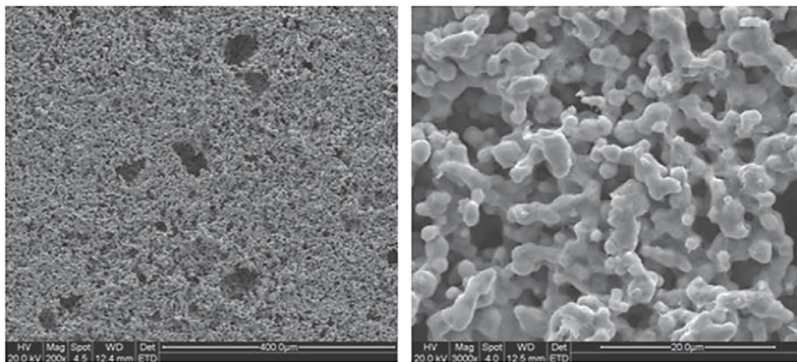
A porosidade dos materiais porosos obtidos foi medida pelo método de Arquimedes e o raio de poro e a distribuição do tamanho de poros foram obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV), a permeabilidade foi calculada por equação empírica. O resultado mostrou

que os materiais porosos com tamanho de poro bimodal podem ser fabricados com sucesso.

A condição ótima de processamento para esse material foi: temperatura de sinterização de 700 °C, uso do método de prensagem para conformação e conteúdo de agente formador de poro de 30 % em volume. Esse material atingiu a porosidade total de 77,40 % e permeabilidade de  $3,15 \times 10^{-13} \text{ m}^2$  e possui resistência mecânica necessária para atender às exigências de usinagem.

A fim de verificar o desempenho do material produzido, foi projetado um aparato experimental em formato de LHP e testado. Os resultados mostram que o LHP pode iniciar e operar de forma confiável quando submetido a diferentes cargas de fluxos de calor.

Figura 18 – Material biporoso de níquel em diferentes ampliações.

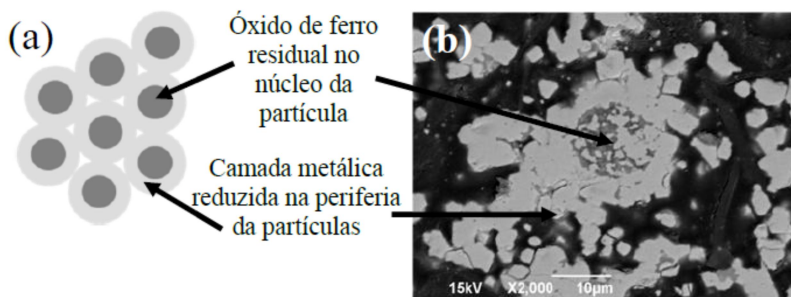


Fonte: (Li et al., 2012).

No trabalho de Mocellin (2012) a autora desenvolveu uma estrutura porosa tendo como objetivo final a absorção acústica em compressores, empregando óxido de ferro como matéria prima principal em função de seu baixo custo e da adequabilidade para a aplicação. A Figura 19 (a) mostra esquematicamente a evolução da redução e a formação de contatos de sinterização (*necks*) ferro-ferro. Já a Figura 19 (b) mostra a sinterização ocorrida nas camadas metálicas resultantes do processo de redução, bem como resíduos de óxidos no interior de partículas em redução.

Figura 19 – (a) modelo esquemático; (b) imagem obtida por MEV mostrando resíduos do óxido de ferro.





Fonte: (Mocellin, 2012).

Os resíduos óxidos obtidos no material desenvolvidos por Mocellin (2012) não comprometeram a aplicação tecnológica desse material. No que tange ao desenvolvimento por nós proposto, a presença de óxido residual é interessante, pois reduziria a condutividade térmica global do material poroso.

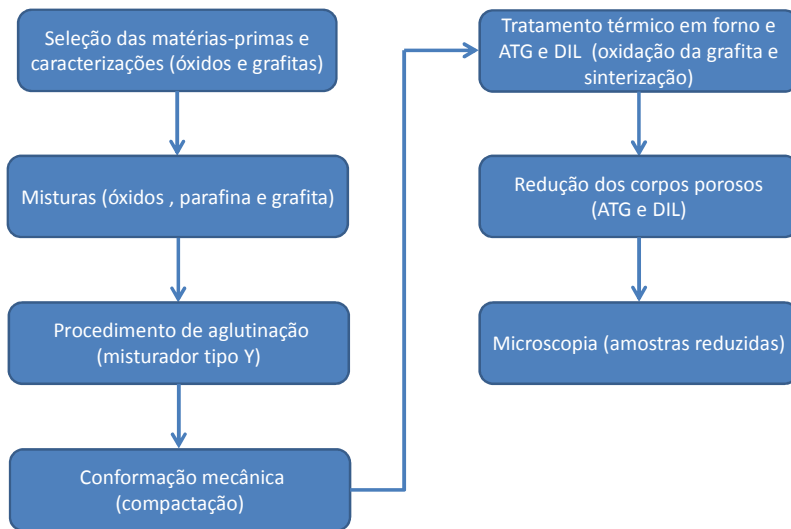
## CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA, MATERIAIS E CARACTERIZAÇÕES

Neste capítulo será abordada a metodologia adotada no desenvolvimento deste trabalho, o motivo da escolha de se empregar essas matérias-primas e as características dos pós selecionados. Além disso, também serão abordadas as técnicas de caracterizações físicas empregadas.

A

Figura 20 mostra um fluxograma das etapas que serão efetuadas na produção e caracterização das matérias-primas e dos corpos porosos produzidos.

Figura 20 – Fluxograma do processamento das amostras porosas e caracterização.



Fonte: autor.

### 4.1 – SELEÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E CARACTERIZAÇÕES

Como matéria-prima para a fase matriz foram selecionados óxido de cobre, óxido de níquel e óxido de ferro que são óxidos pouco estáveis, pois estes óxidos apresentam valores de  $\Delta G^0$  quando

comparados por exemplo, com a alumina. Desta forma, estes óxidos são passíveis de serem reduzidos pelo hidrogênio e pelo carbono (dependendo da temperatura e da pressão de CO). Neste estudo foi ainda empregada alumina (mais estável).

Como material para a fase de sacrifício foi escolhido carbono na forma de pó de grafita. Neste estudo, o percentual volumétrico de material da fase de sacrifício adicionado à mistura de pós foi de 40%, o que permite a obtenção de, aproximadamente, 40% em volume de poros secundários, além dos poros primários obtidos entre as partículas sinterizadas do pó da fase matriz.

A escolha da matéria-prima para a formação da fase matriz na forma de óxido possui os seguintes pontos positivos, que vem ao encontro dos interesses do presente estudo: a) é possível fazer a remoção/eliminação do material de sacrifício em tratamento térmico ao ar atmosférico, ou seja, queima do carbono pela reação com o oxigênio contido no ar atmosférico. Isto gera um corpo poroso com esqueleto sólido na forma de óxido; b) o esqueleto poroso óxido, quando submetido ao agente redutor, em atmosfera controlada sofre redução direta, gerando um corpo poroso metálico, com as características desejadas.

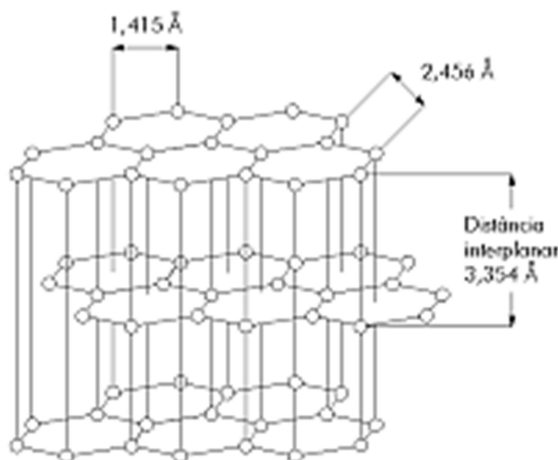
Os materiais empregados são descritos com base na literatura e também são relacionadas suas características com as aplicações a que se destinam. A seleção dos pós de óxidos metálicos a serem empregados no trabalho é de grande importância para o funcionamento do sistema. O processo de seleção não leva em consideração apenas fatores econômicos e de processamento, mas também a compatibilidade química com o fluido de trabalho e o respectivo desempenho térmico final, caso o material desenvolvido venha a ser empregado em tubos de calor.

#### ***4.1.1 – Grafita como material de sacrifício***

A grafita é um material lamelar que apresenta os átomos de carbono dispostos em uma rede cristalina hexagonal planar, arranjados de forma a construir uma estrutura tridimensional. Um esquema da microestrutura da grafita pode ser visto na Figura 21. Conforme Chung (2002) o cristalito de grafite é constituído por camadas ou planos paralelos de anéis ( $C_6$ ) condensados, com cada átomo de carbono ligado a três átomos de carbonos vizinhos num ângulo de  $120^\circ$ . A distância C-C no anel benzênico é de  $1,415 \text{ \AA}$  e a largura de cada anel benzênico é de  $2,456 \text{ \AA}$ . A distância que separa as camadas de grafite que se ligam

através de interações do tipo Van der Waals é  $\sim 3,354 \text{ \AA}$ . Estas ligações são fracas permitindo que as camadas cisalhem facilmente entre si pela aplicação de esforço mecânico.

Figura 21 – Esquema da estrutura cristalina da grafita.



Fonte: (De Oliveira et al., 2000).

Conforme Ding et al., (2007), outro fator de importância para a seleção da grafita é o fato desse material não sofrer formação de fase líquida durante seu processo de oxidação que acontece em temperaturas entre 600 e 850 °C.

A presença de partículas de grafita no volume da mistura de pós a ser processada por metalurgia do pó interfere no resultado das etapas de processamento dos componentes devido à sua baixa resistência mecânica ao cisalhamento (Mocellin, 2012). A grafita se espalha por cisalhamento tanto na etapa de mistura quanto na etapa de prensagem, isso ocorre devido às forças mecânicas presentes, não permitindo manter o formato original das partículas adicionadas. Como resultado do cisalhamento, a grafita se espalha por entre as partículas dos demais componentes da composição do pó, resultando no formato de lamelas entre as partículas metálicas ou cerâmicas da matriz (pós da fase matriz). Para Mocellin (2012), este fato pode ser benéfico em determinadas de aplicações. Dependendo da estrutura porosa desejada, pode ser considerada uma oportunidade, pois pelo cisalhamento é possível gerar

estruturas porosas diferenciadas, como por exemplo, poros alongados e achatados, resultando em maior grau de intercomunicação da estrutura porosa.

Este formato particular dos poros pode ainda ser ajustado finamente pelo controle da intensidade de cisalhamento, em função dos esforços de cisalhamento aplicados e do tempo de processamento utilizado. Ainda para Mocellin (2012), no entanto, quando necessário, o cisalhamento pode ser evitado ou reduzido por um recobrimento das partículas de grafita com um material polimérico.

#### ***4.1.2 – Óxido de cobre***

O óxido de cobre é um sólido de cor negra com uma estrutura iônica, onde a fórmula molecular é  $\text{CuO}$ . Possui massa molar de 79,54 g/mol e densidade teórica de  $6,31\text{g/cm}^3$ , temperatura de fusão de  $1201^\circ\text{C}$  e ponto de ebulição de  $2000^\circ\text{C}$ . Esse material é denominado de óxido cúprico e também é conhecido como óxido de cobre (II), uma micrografia do pó utilizado no trabalho pode ser vista na Figura 22. Pela análise dessa imagem, pode ser verificado que o pó empregado no processo é constituído de inúmeros bastonetes de dimensões nanométricas, o que pode potencializar o emprego de material como catalisador de processos químicos. Óxidos de cobre são tradicionalmente empregados na indústria cerâmica, como pigmentos para produção de tonalidades de: azul, vermelho, verde, cinza, rosa e preto. Ocasionalmente é empregado como suplemento alimentar em animais com deficiência de cobre. Além disso, pode ser empregado como agente abrasivo para polir equipamentos ópticos e pode ainda ser usado na obtenção de outros sais de cobre ou na solda de ligas de cobre. Outra vantagem do emprego deste material é a facilidade com que é encontrado no mercado, uma vez que se trata de um insumo bastante utilizado na indústria de corantes e coloríficos cerâmicos.

O óxido de cobre foi selecionado para este trabalho, pois, por meio de estudo da literatura, foi verificado que existe compatibilidade química entre o cobre metálico, (o qual se deseja obter após as etapas finais de processamento) e os fluidos típicos de sistemas térmicos. Essa compatibilidade química evita a produção de gases prejudiciais ao desempenho do sistema. O tamanho de partícula médio (aproximadamente  $8\text{ }\mu\text{m}$ ) do óxido de cobre empregado, garante o bombeamento capilar necessário para o funcionamento do sistema e o agente formador de poro selecionado torna possível obter poros

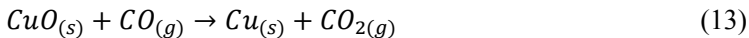
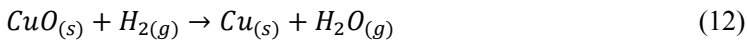
secundários dentro da faixa de tamanho desejada, aumentando a porosidade e a permeabilidade do material.

No presente trabalho, será adotada apenas a nomenclatura óxido de cobre como referência de CuO, exceções serão feitas apenas quando demais óxidos do mesmo material metálico forem citados no texto.

Óxido de cobre (II) é assim denominado, pois seu estado de oxidação apresenta o valor de +2. Os dois estados de oxidação mais comuns do cobre são +2 e +1. Estes estados correspondem aos óxidos de cobre CuO ou óxido de cobre (II) e Cu<sub>2</sub>O óxido de cobre (I) ou óxido cuproso. O óxido de cobre (II) (CuO) é o óxido de cobre de maior estado de oxidação. Como mineral, é conhecido como tenorita. Pode ser formado pelo aquecimento de cobre ao ar, por meio da seguinte reação:

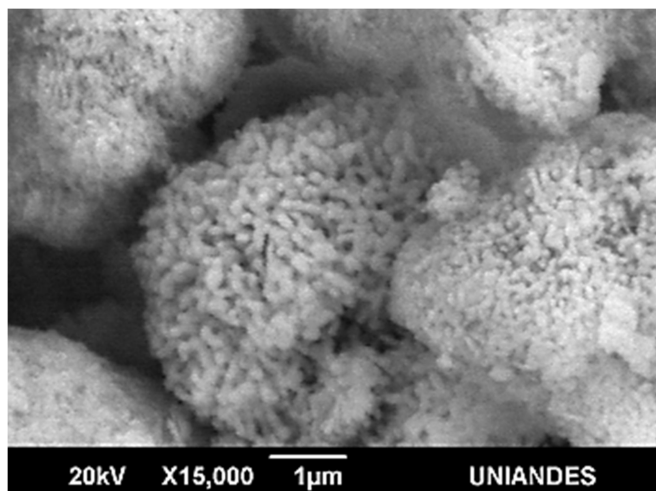


O óxido de cobre (II) é um óxido básico, assim se dissolve em ácidos minerais tais como o ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou ácido nítrico, resultando os correspondentes sais de óxido de cobre (II). Pode também ser reduzido ao cobre metálico usando hidrogênio ou monóxido de carbono:



O óxido cúprico apresenta estrutura cristalina monoclinica e foi selecionado, pois, uma vez reduzido, produz cobre metálico que oferece excelente compatibilidade, com a água, sendo este o fluido de trabalho que se deseja utilizar em tubos de calor para aplicações terrestres. Outro fator que teve importância na seleção do cobre como material constituinte da estrutura porosa foi a alta condutividade térmica, que é extremamente desejável nesses sistemas.

Figura 22 - Microscopia eletrônica de partículas óxido de cobre II.



Fonte: (Caro, 2014).

#### ***4.1.3 – Óxido de níquel***

O óxido de níquel empregado nesse estudo será o óxido de níquel (II), ou também denominado de óxido níqueloso que apresenta fórmula química, NiO. Neste estudo, se usará a denominação de óxido de níquel como sinônimo das outras denominações. A fase mineral do NiO é bunsenita, sendo raro de ser encontrado em sua forma mineral, apresentando estrutura cristalina cúbica simples. Como sua forma natural não pode ser encontrada com facilidade, o NiO pode ser obtido por diversos métodos. Por ação de aquecimento do pó de níquel acima de 400 °C, o níquel metálico reage com o oxigênio formando o NiO. O processo mais simples e mais eficiente, para a obtenção de óxido de níquel, é realizado por meio da pirólise de compostos de níquel, como hidróxidos, nitratos e carbonatos. A síntese desse elemento por processo de aquecimento em atmosfera rica em oxigênio pode produzir pós de tons pretos a cinza, pois estão em uma condição não estequiométrica (Greenwood e Earshaw, 1998).

As principais propriedades do óxido de níquel (II) são: densidade de 6,67 g/cm<sup>3</sup> e ponto de fusão de 1955 °C. Os usos industriais mais comuns desse material são em baterias, esmaltes cerâmicos, filtros e catalizadores. O pó de níquel já é utilizado na produção de meios porosos para tubos de calor, uma vez que é compatível com os fluidos

de trabalho empregados em sistemas de refrigeração de componentes eletrônicos (Reimbrecht, 1998, 2004); (Maydanik, 2005).

#### **4.1.4 – Demais materiais óxidos**

No processo de produção das amostras porosas, foram amplamente empregados os óxidos de cobre e níquel, nas mais diversas porcentagens, como os constituintes da fase matriz do material. Uma descrição detalhada dessas matérias-primas foi dada em seções anteriores.

Com o objetivo do presente trabalho está focado no estudo dos parâmetros que influenciam no processamento de materiais porosos bimodais, foram empregados outros óxidos metálicos (ferro e alumínio) com características diferentes dos óxidos constituintes da fase matriz, os quais foram separados em dois grupos.

- **Óxido de ferro**

Um dos grupos foi formado pelo óxido de ferro, o qual é um material altamente suscetível ao processo de oxidação e possui o comportamento semelhante ao óxido de cobre e níquel, indicando também características semelhantes no que diz respeito ao processo de remoção do material de sacrifício.

O segundo grupo foi composto pelos óxidos de alumínio (alumina) sendo este muito estável em relação aos demais materiais usados e foi empregado com o intuito de se estudar a interferência no processo de remoção do agente formador de poros no comportamento termodinâmico das misturas.

- **Óxido de alumínio (alumina)**

O óxido de alumínio, comumente denominado de alumina, apresenta fórmula química ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sendo este a principal forma de se encontrar o óxido de alumínio na natureza. A alumina é o principal componente da bauxita, sendo o principal minério para a extração do alumínio metálico. A alumina é amplamente utilizada na indústria cerâmica de alta tecnologia, cuja aplicação é destinada à produção de peças que estarão sujeitas a um ambiente de alta temperatura e que necessitem elevada resistência química. Além disso, em função da sua elevada dureza, também é utilizada como abrasivo industrial. Materiais

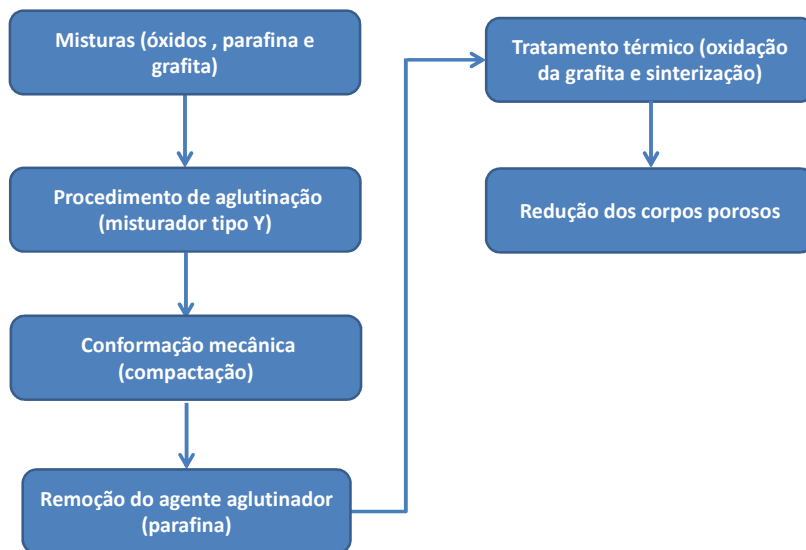


porosos de alumina são empregados como sistemas catalizadores em diversas aplicações em processos químicos. A alumina apresenta dureza de aproximadamente 25 GPa, quando medido pela técnica de microindentação, e valor 9 na escala Mohs de dureza. Este composto apresenta um elevado ponto de fusão 2054 °C. Neste estudo, as características de relevância para o emprego da alumina são o seu alto ponto de fusão e sua estabilidade química.

#### 4.2 – METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ESTUDO

Para o presente desenvolvimento foram empregadas técnicas de metalurgia do pó na obtenção dos materiais porosos. A metalurgia do pó foi selecionada não apenas por vantagens econômicas, mas também pela facilidade desta técnica em produzir a estrutura porosa pretendida. Dentre as possíveis técnicas alternativas de conformação da mistura de pós, escolheu-se, como técnica predominante para o presente trabalho, a técnica de compactação uniaxial em matriz flutuante. Por tratar-se de uma técnica de processamento de materiais particulados de elevada capacidade produtiva, permite, dessa forma, a produção seriada do componente poroso proposto. A metodologia descrita no fluxograma da Figura 23 mostra as seguintes etapas sequenciais: a) preparação das misturas dos pós da matriz com o pó de grafita e adição de 1,5% em peso de parafina, dissolvida em hexano, visando conferir resistência a verde suficiente para o manuseio das amostras; b) conformação das amostras via compactação uniaxial em matriz flutuante; c) tratamento térmico de remoção da parafina (*dewaxing*); d) tratamento térmico de remoção das partículas de material de sacrifício com concomitante sinterização do esqueleto poroso óxido; e) tratamento térmico de redução do esqueleto poroso óxido para metal.

Figura 23 – Fluxograma processamento dos corpos porosos.



Fonte: autor.

#### 4.2.1 – Preparação das misturas dos pós

As misturas de óxidos metálicos com o agente formador de poros foram misturadas a seco, em misturador tipo Y por um tempo de 20 minutos. Este procedimento foi realizado com o objetivo de preparar a mistura para as etapas seguintes. Após esta prévia mistura, foi realizada a adição de um agente aglutinante. A adição do agente aglutinante é necessária, pois foram empregadas matérias-primas de materiais óxidos que apresentam tamanho médio de partícula menor que 10  $\mu\text{m}$ . Esta característica faz com que os pós não apresentem suficiente escoabilidade para o completo preenchimento da matriz de conformação. Como alternativa para permitir que o material possa ser conformado, foi empregada uma técnica de aglutinação do pó. Desta forma, foi realizado processo de dissolução do material orgânico de baixo peso molecular (parafina).

A parafina primeiramente foi dissolvida em hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) e submetida a um leve aquecimento (35  $^{\circ}\text{C}$ ) a fim de diminuir o seu tempo do processo de dissolução. Por medida de segurança, todo o processo de manuseio do hexano e dos pós cerâmicos foi realizado no interior de

uma capela equipada com exaustor de ar. O aquecimento do hexano ficou abaixo do ponto de autoignição do solvente (65 °C).

O processo de formação da mistura óxido metálico + grafita + parafina, ocorre com o gradual derramamento da parafina dissolvida no hexano sobre a mistura de particulados. Nesta etapa, o processo de impregnação da parafina deve ser feito de forma lenta o suficiente para que seja verificado o fenômeno de percolação do líquido da solução de parafina e hexano na mistura de pós, até que toda a mistura presente no recipiente tenha sido coberta. Terminado o processo de mistura dos agentes aglutinadores com as partículas dos pós, a solução é então submetida ao processo de remoção do diluente hexano. Para que ocorra o processo de remoção do hexano, a solução foi submetida então a ação de vácuo, em recipiente isolado, por um período de aproximadamente 8 horas, até que fosse verificada a remoção completa do hexano da mistura.

A mistura seca de óxido metálico, grafita e parafina é então levada novamente para o misturador tipo Y. Esse procedimento permite que seja verificada a desagregação da mistura seguida de formação de grânulos. A formação de grânulos ocorre pelos sucessivos impactos a que são submetidos às partículas no interior do misturador. A mistura é submetida a esse processo por um intervalo de tempo de 40 minutos. Após a mistura ter sido submetida ao processo de aglutinação de partículas, esses aglomerados formados apresentam agora capacidade de preencher a cavidade da matriz com grande facilidade. A mistura granulada está pronta para ser conformada no formato do corpo de prova desejado.

#### ***4.2.2 – Processo de compactação dos corpos de prova***

Após a etapa de mistura e aglutinação de pós, o processo de conformação para a obtenção da forma desejada pode ser iniciado. As amostras foram compactadas em uma prensa manual, com matriz flutuante, sendo submetida a uma pressão de 45 MPa. Uma pressão de compactação baixa foi selecionada para o processo de conformação da amostra. Era desejado empregar pressões menores de compactação, mas testes práticos mostravam dificuldade na remoção do corpo de prova da matriz. As amostras compactadas produzidas apresentavam fragilidade extrema, impossibilitando seu manuseio e transporte. Essa baixa pressão selecionada foi o suficiente apenas para garantir resistência a verde para o manuseio dos corpos de prova. A razão da escolha de uma baixa pressão de compactação pode ser explicada pela necessidade de se

preservar ao máximo a permeabilidade do corpo poroso. Assim, tanto o processo de remoção da parafina e quanto do material de sacrifício, seriam facilitados. Para a remoção da parafina, o processo a vácuo, permitiria que o material evaporado migrasse para fora da amostra, sem gerar distorções no corpo de prova. Além disso, a manutenção da permeabilidade também permite que o oxigênio possa percolar no interior da amostra, possibilitando que a grafita possa ser oxidada pela ação do oxigênio sobre o carbono. Após o processo de remoção do material de sacrifício, verifica-se que a estrutura é porosa, com uma porosidade primária fundamental para diversas aplicações de engenharia.

Foram selecionadas duas geometrias de corpos de prova para esse estudo. A primeira geometria selecionada foi na forma de cilindros com raio de 4,5 mm e aproximadamente 7,0 mm de altura, essas amostras foram empregadas na determinação da perda de massa.

A segunda geometria escolhida, também cilíndrica, possui raio de 10,0 mm e altura aproximadamente de 7,0 mm. A necessidade de se escolher essa outra geometria para a confecção dos corpos de prova deve-se especificamente a necessidade de se caracterizar a retração linear durante o processo de oxidação e sinterização da grafita, por meio da técnica de dilatometria. Sessões destas peças foram cortadas e lixadas, para que pudessem ser colocadas no dilatômetro. As faces de menor área tiveram que apresentar certo paralelismo para estarem adequadas ao emprego no equipamento.

#### ***4.2.3 – Remoção da parafina***

Os corpos de prova conformados foram então posicionados no interior do forno de tratamento térmico e posicionados sobre uma base de alumina. No interior do forno, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico com taxa de aquecimento de 1,5 °C/min até uma temperatura de 260 °C, permanecendo nesta temperatura por um intervalo de tempo de 2 horas. A amostra sujeita a um ambiente de vácuo permite que a parafina presente seja removida de forma lenta, sem que seja verificada qualquer distorção na geometria do corpo de prova. O tratamento térmico em vácuo permite que o ponto de ebulição da parafina seja alterado, em relação ao que seria verificado em um forno com atmosfera rica em oxigênio sob uma pressão atmosférica. Logo, a parafina entra em ebulição a uma temperatura mais baixa, podendo ocorrer também o fenômeno de sublimação. Como resultado final, foi

verificado que o emprego desse processo a vácuo permite que seja mantida a geometria original para a etapa de remoção da grafita.

A presença de capilares, oriundos da remoção da parafina atuarão ainda como agentes facilitadores do fenômeno de percolação do oxigênio para o interior da amostra, auxiliando assim no processo de oxidação da grafita.

#### ***4.2.4 – Tratamento térmico de remoção da grafita***

Para que fosse possível a presença de uma fase de poros secundários no interior do corpo poroso, o material de sacrifício (grafita) precisa ser removido do interior da amostra. A grafita foi removida da fase matriz por meio da ação do fenômeno de oxidação do carbono com o ar atmosférico ( $O_2$  21%), durante o tratamento térmico. Nesse processo de oxidação foram gerados gases de  $CO$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ , bem como, vapor de  $H_2O$ .

Após as amostras terem sido submetidas ao processo de extração da parafina, estas estavam prontas para o processo de remoção do material de sacrifício. Deste modo, os corpos de prova foram submetidos a ciclos de tratamentos térmicos para remoção da grafita. Esse tratamento térmico a que as amostras foram submetidas foi realizado por meio de ciclos de aquecimento em atmosfera de ar comprimido, a um fluxo de 4 L/min. Nos ciclos de remoção da grafita realizados foi empregada a mesma taxa de aquecimento (20 °C/min) para todos os materiais e composições de materiais ensaiados. Esta taxa foi aplicada até a obtenção da temperatura desejada, que variou conforme o material dependendo de suas características térmicas.

Alcançada a temperatura desejada, o material foi mantido neste nível por determinado intervalo de tempo de 60, 120, 180, 240 min, sendo que, a cada término de intervalo de tempo, o ciclo térmico era parado e as amostras eram pesadas. Este processo foi realizado até que fosse verificada aproximadamente a remoção total da grafita presente nas amostras, por meio de pesagem dos corpos de prova.

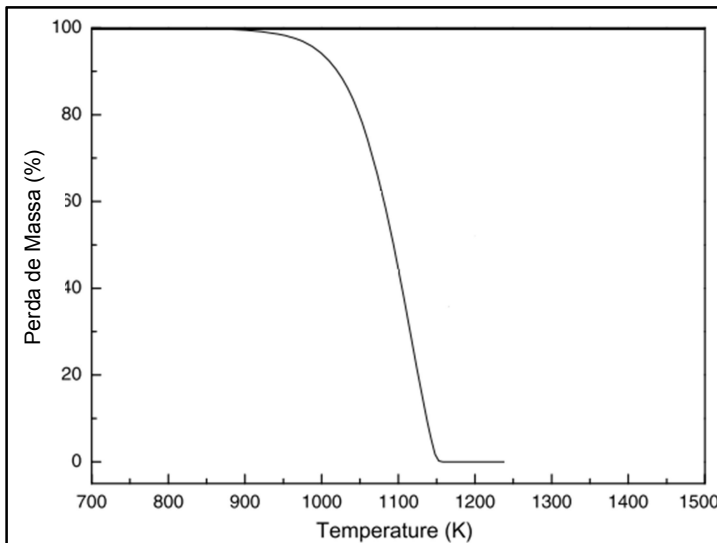
Como resultado dessa bateria de ensaios, foi possível determinar os parâmetros de processamento de tempo e temperatura, para que fosse realizada a remoção do agente formador de poros sem a ocorrência de trincas, rachaduras, bem como demais defeitos estruturais nas peças. Esse resultado fica mais claro por meio de gráficos, que relacionam a perda de massa com o tempo de aquecimento em uma dada temperatura, como será visto no Capítulo 5 neste estudo.

Com base nos dados gerados, foi traçado um gráfico do comportamento de cada material estudado, bem como o ajuste matemático da curva utilizando o software Origin. Com isso, foi possível mostrar o comportamento do fenômeno de remoção da grafita de cada material.

O fenômeno de oxidação da grafita, visando a formação do esqueleto poroso cerâmico, ocorre simultaneamente com o processo de sinterização das partículas dos óxidos cerâmicos utilizados.

Conforme a Figura 24, por meio da análise do ensaio termogravimétrico obtido no trabalho de Wei-Ming et al. (2008) verifica-se que o processo de oxidação da grafita tem início em aproximadamente 923 K e o final do processo ocorre na temperatura de aproximadamente 1053 K. Este teste foi realizado utilizando-se uma taxa de aquecimento de 2,5 °C/min e a amostra empregada era constituída-se de pequenos blocos com as dimensões de 4 mm x 4 mm x 2 mm. O trabalho citado não informou dados sobre a massa ou a densidade destas amostras.

Figura 24 – Análise termogravimétrica (ATG) da perda de massa da grafita.



Fonte: adaptado de (Wei-Ming et al., 2008).

No entanto, ensaios termogravimétricos realizados no presente estudo e mais detalhadamente explicados no Capítulo 5, mostram que essas temperaturas de início e fim do processo de oxidação da grafita variam dependendo do tipo da composição da mistura ensaiada. Nos óxidos metálicos empregados nesse trabalho, não foi verificada mudança de fase no intervalo de temperatura em que ocorre a remoção do agente formador de poros secundários.

#### ***4.2.5 – Tratamento térmico de redução do esqueleto poroso***

Terminada a etapa de remoção do material de sacrifício, foi obtido um esqueleto poroso cerâmico, com a característica de porosidade bimodal. Visando a obtenção de meios porosos metálicos partindo de óxidos metálicos, se faz necessário submeter os esqueletos porosos cerâmicos ao processo de redução. Neste trabalho, foi empregado o processo de redução não concomitante com a remoção do carbono.

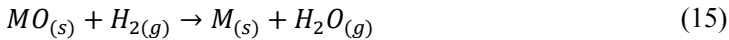
O corpo poroso é posicionado no interior do forno para o tratamento térmico de redução. Para a realização desse procedimento, primeiramente o forno é mantido em uma atmosfera de vácuo, com o objetivo de evitar que o hidrogênio ( $H_2$ ) apresente risco de explosão, com a atmosfera outrora presente no interior do forno. Para tanto foi empregada uma bomba mecânica de vácuo com capacidade de gerar um vácuo na câmara na ordem de  $10^{-2}$  mbar. Para o desenvolvimento desse processo os corpos de prova foram colocados num forno com atmosfera controlada, composta pela mistura de gases hidrogênio ( $H_2$ ) e argônio (Ar), na composição 5%  $H_2$  e 95 % Ar. Esta mistura é comercialmente chamada de mistura padrão. O corpo de prova, já submetido à atmosfera de redução no interior do forno durante o período de tratamento térmico, é submetido a um processo de aquecimento a uma taxa de  $5\text{ }^\circ\text{C/min}$  até a obtenção da temperatura no patamar desejado, durante o intervalo de tempo estabelecido. O processo de redução, tanto do óxido de cobre empregado neste trabalho quanto para o óxido de níquel, pode ser explicado tomando como base o Diagrama de Ellingham, que é um gráfico que relaciona a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) com a temperatura ( $T$ ), em uma dada condição atmosférica. A possibilidade de ocorrência de uma reação pode ser avaliada pela variação da energia livre de Gibbs e, especificamente, pela constante de equilíbrio. A energia livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_{eq}) \quad (14)$$

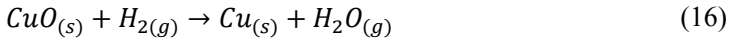
onde:  $\Delta G^0$  é a variação da energia livre de Gibbs padrão,  $R$  a constante universal dos gases,  $T$  a temperatura e  $K_{eq}$ , a constante de equilíbrio da reação.

#### 4.2.6 – Redução do óxido de cobre

Para a obtenção do cobre metálico a partir do óxido cúprico (CuO) foi utilizado  $H_2$  como agente redutor e temperatura. Conforme Oliveros (2008) as equações de redução dos óxidos pelo hidrogênio podem ser representadas de uma forma geral como:



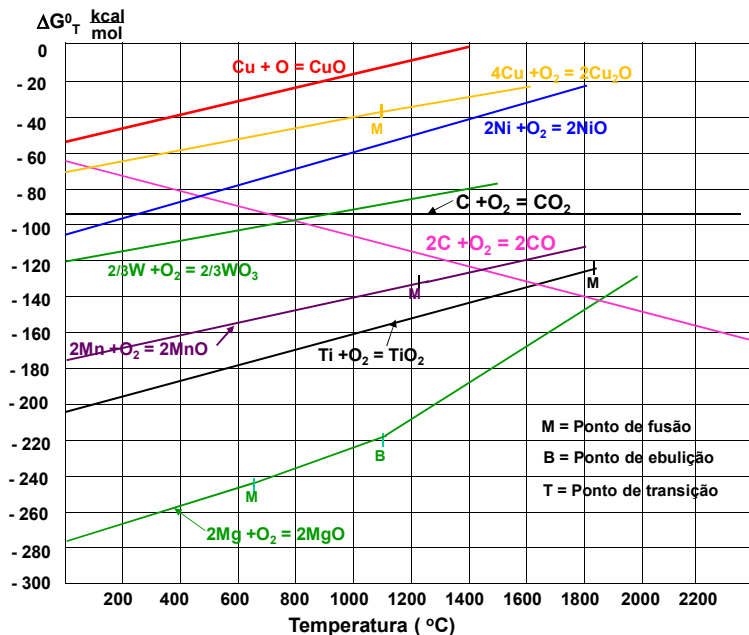
onde,  $MO_{(s)}$  representa um óxido metálico qualquer. Já no caso particular do cobre, a reação de redução do óxido de cobre CuO, é realizada de acordo com a seguinte fórmula:



Pela equação acima pode-se verificar que a reação do  $CuO_{(s)}$  com o  $H_{2(g)}$  resulta na formação do cobre metálico além de moléculas de vapor de água. O gás hidrogênio é um ótimo agente redutor para óxidos de Fe, Ni, Cu, W e Co, uma vez que esses metais formam óxidos pouco estáveis, como pode ser visto no diagrama de Ellingham na Figura 25.

Figura 25 – Diagrama de Ellingham para óxidos metálicos.

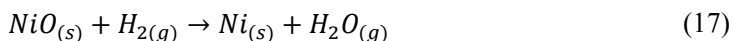




Fonte: adaptado de notas de aulas Klein (1989).

#### 4.2.7 – Redução do óxido de níquel

O óxido de níquel (II), (NiO) é reduzido de acordo com a seguinte fórmula:



### 4.3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E MOAGEM DE PÓS.

O processo de caracterização é necessário para se avaliar as propriedades químicas e físicas das matérias-primas e dos materiais sinterizados que foram testados neste estudo. O procedimento de caracterização é importante uma vez que assegura o controle de qualidade, do processamento dos materiais gerados no trabalho, bem como indica as características dos fenômenos envolvidos no processamento dos materiais, garantindo assim a obtenção das propriedades requeridas para as aplicações de engenharia a que o material se destina. A caracterização da estrutura porosa tem como

objetivo determinar as propriedades do material resultante do processo de sinterização, assim como realimentar o processo de produção com informações e parâmetros de ajuste.

#### ***4.3.1 – Análise termogravimétrica (ATG)***

Por análise térmica se entende um grande grupo de técnicas que medem as alterações de propriedades físicas ou químicas de uma substância ou material, em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a um controlado fluxo de calor. Os resultados obtidos pela análise térmica de uma amostra são representados graficamente em curvas obtidas durante o processo de decomposição térmica de uma amostra, tornando desnecessária o pré-tratamento ou abertura da mesma, a qual pode então ser usada em estudos de: decomposição térmica, determinação de umidade, oxidação térmica, redução térmica, cinética de reação de cura e cristalização, diagrama de fases, determinação do calor específico, determinação de transição vítrea, dilatação térmica linear etc.

Dentre as técnicas de análise térmica, a termogravimetria (ATG) baseia-se no estudo da variação de massa de uma dada amostra, que sofre transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação, redução) em função do tempo e da temperatura. É a técnica termoanalítica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura. Já a termogravimetria diferencial (DTG) a derivada da variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) é registrada em função da temperatura ou tempo.

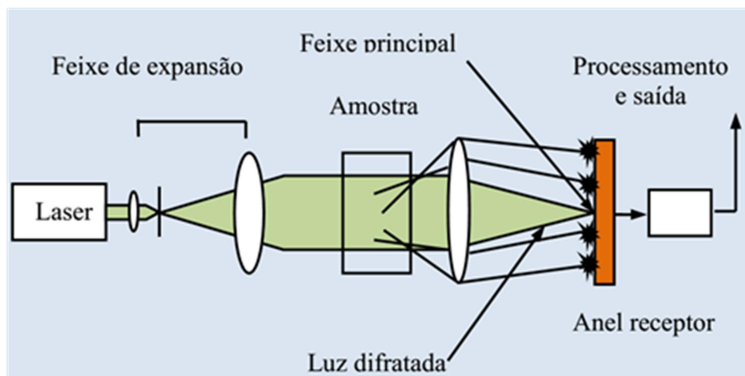
O equipamento de análise termogravimétrica é composto basicamente pela termobalança, que é um instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, as medidas de massa da amostra ocorrem enquanto está aquecida ou resfriada.

#### ***4.3.2 – Distribuição de tamanho de partícula***

A distribuição granulométrica é uma propriedade fundamental na caracterização de matérias-primas de materiais particulados. Essa propriedade está diretamente relacionada com a sinteribilidade do material, entre outras características. Parâmetros como a temperatura e tempo de processo são influenciados pela distribuição do tamanho de partícula. A distribuição de tamanho de partícula pode ser determinada

por diferentes métodos como: análise de imagens, métodos óticos (difração de laser), entre outros. A Figura 26 apresenta um esquema do método de espalhamento de laser.

Figura 26 – Esquema do método de espalhamento de laser.



Fonte: adaptado de McCave et al., *Apud* Sytitisky (2007).

O Método de espalhamento de laser, também chamado de Difração Fraunhofer, utiliza como princípio a interação de um feixe de luz com partículas em um meio fluido. Quando um feixe de luz monocromático e colimado atinge uma quantidade de partículas, parte desta luz é submetida a um espalhamento, parte é absorvida e parte é transmitida. No espalhamento, a luz pode ser difratada, refratada e refletida. Neste método, um conjunto de lentes, detectores fotoelétricos e um microprocessador irão captar a intensidade da energia espalhada e transformá-la em uma distribuição volumétrica das partículas, assumindo-se, a princípio, que as partículas têm formato esférico.

Os ensaios de distribuição de tamanho de partícula foram realizados no equipamento Mastersizer 2000 da empresa *Malvern Instruments* pertencente ao Grupo de Farmacologia/UFSC. O equipamento em questão emprega a técnica metodológica espalhamento de laser, também denominada de método de Fraunhofer.

#### 4.3.3 – Moagem de alta energia

A realização do processo de moagem de óxidos cerâmicos foi realizada para a obtenção da amostra 1NiOm+0,2G, que será empregada

nos ensaios de ATG que serão mostrados no item 5.4.3. Desta forma, foi empregado um moinho de bolas planetário, da marca Retsch, pertencente ao Núcleo de pesquisas em materiais cerâmicos e compósitos (CERMAT/UFSC). Este equipamento pode ser empregado na moagem de alta energia para inúmeros tipos de materiais. Por meio desta técnica podem ser obtidas partículas de tamanho micrométrico ou mesmo submicrométrico em curto tempo de processamento.

Para Richerson (1992), a moagem de alta energia ou ultrafina, por permitir maior energia cinética permite maior cinética, possibilitando a obtenção de partículas ultrafinas, com alta área específica e reatividade química. Partículas com essas características apresentam importantes propriedades associadas à nanoestrutura de cerâmicos densos, assim como uma melhor sinterabilidade.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos nesse estudo bem como as discussões pertinentes ao tema.

Primeiramente serão mostrados os ensaios de caracterização dos materiais óxidos e do material de sacrifício. Esses materiais tiveram suas fases cristalográficas e distribuição de tamanho de partículas caracterizadas.

Conforme descrito no Capítulo 4, foi empregado o processo de remoção da fase formadora de poro por meio da reação de oxidação por ar atmosférico, seguida de sinterização e redução do esqueleto poroso. A mesma metodologia experimental foi utilizada para todos os materiais empregados no estudo, variando apenas os parâmetros de processamento.

Como forma de explicar os fenômenos identificados nos procedimentos tecnológicos, foi realizado estudo a fim de determinar a variação de perda de massa da grafita com a composição da mistura. Para tanto foi empregada a técnica de análise termogravimétrica, o que é um trabalho inovador, sem referência na literatura.

### 5.1 – CARACTERIZAÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Depois de selecionadas as matérias-primas para o estudo, cujas razões de escolha foram tratadas em capítulos anteriores, foram realizados procedimentos de caracterização por meio de distribuição de tamanho de partícula, picnometria e difração de raios-x. As matérias-primas utilizadas para a obtenção do esqueleto poroso consistiam de óxido de cobre, óxido de níquel e uma mistura de óxidos de cobre e níquel. Para o estudo dos fatores que influenciam na perda de massa da grafita foram empregados, além dos óxidos de cobre, níquel e ferro. Em alguns ensaios, óxidos refratários foram adicionados, visando dificultar a interrupção dos canais porosos por sinterização. Nos ensaios de termogravimetria (ATG) foi também estudada a influência do tamanho de partícula da grafita (material de sacrifício) sobre a taxa de remoção da mesma.

#### *5.1.1 – Caracterização do óxido de cobre*

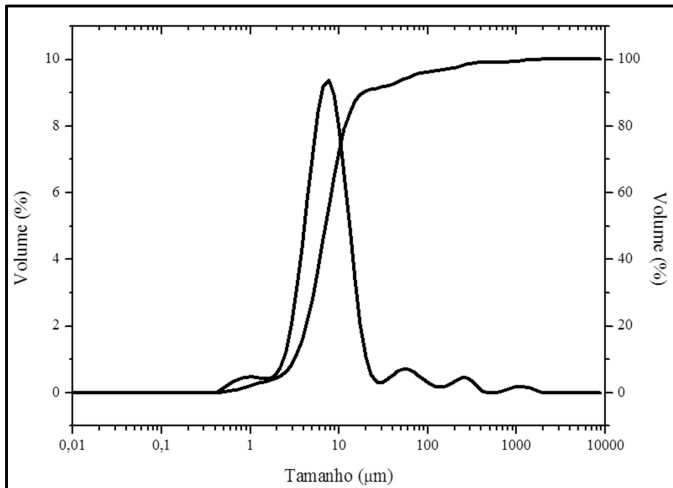
O óxido de cobre empregado no trabalho apresenta tamanho médio de partícula  $d_{50}$  com valor de 8,01  $\mu\text{m}$ ,  $d_{10}$  no valor de 3,06  $\mu\text{m}$  e

$d_{90}$  com 21,15  $\mu\text{m}$  como mostrado na Figura 27, curvas da distribuição de tamanho de partícula concentrada e fracionada.

Quando é feita uma comparação do tamanho médio de partícula dos óxidos estudados, com os pós metálicos tradicionalmente empregados em tubos de calor, foi verificado que o óxido de cobre utilizado apresentava distribuição de tamanho de partícula estreita, assim como é típico em pós metálicos empregados na confecção sistemas de troca térmica.

As distribuições de tamanho de partículas das matérias-primas selecionadas afetam significativamente nas etapas de processamento dos corpos de provas, uma vez que a distância das partículas dos pós de óxidos mais finos é menor. A ocorrência de menores distanciamentos entre as partículas favorece o fenômeno de sinterização das partículas. Esse fator tem grande importância no processo de remoção do agente formador de poros e possivelmente também teria interfere o processo de redução do corpo cerâmico.

Figura 27 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de óxido de cobre.



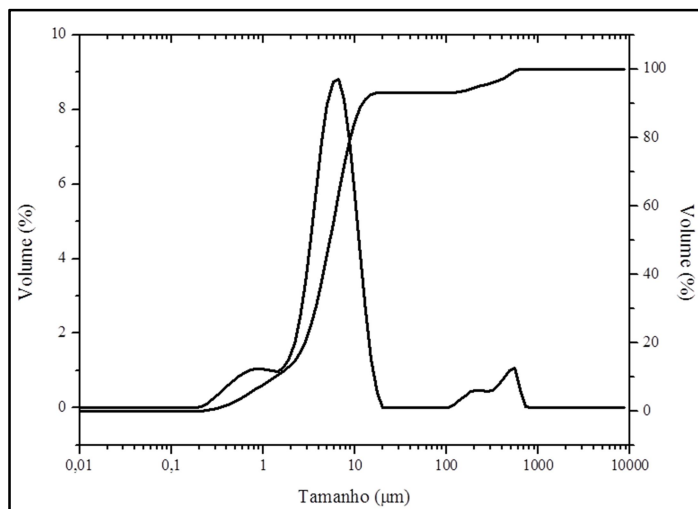
Fonte: autor.

Além disso, o tamanho da partícula influencia no grau de continuidade da fase matriz (esqueleto estrutural poroso). Desta forma, um pó com tamanho de partícula menor gera uma maior continuidade de matéria entre os poros na sinterização.



de cobre. Assim como para o pó de óxido de cobre, uma distribuição de tamanho de partícula suficiente estreita foi verificada.

Figura 29 – Distribuição de tamanho de partículas do pó de óxido de níquel.



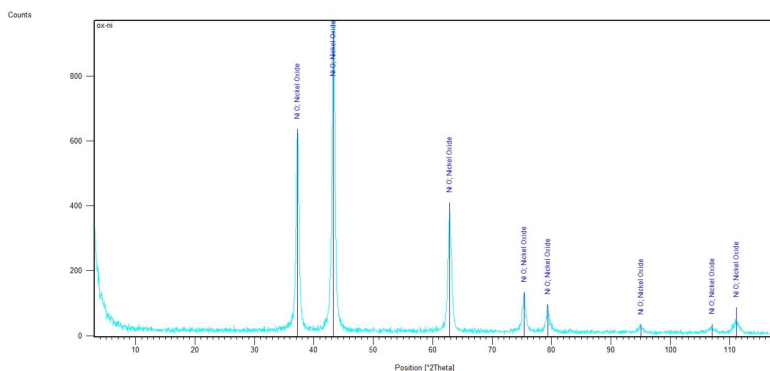
Fonte: autor.

A análise por difração de raios X do óxido de níquel ( Figura 30) mostrou a existência do sistema cristalino romboédrico, conforme número do cartão JCPDS 01-089-3080. Nesse ensaio foram empregados os mesmos equipamentos na determinação das fases presentes no óxido de cobre.

Ainda dentro da precisão do equipamento utilizado também não foi verificado a presença de outro mineral ou mesmo a presença de uma fase contaminante.

Figura 30 – Difratoograma do óxido de níquel.





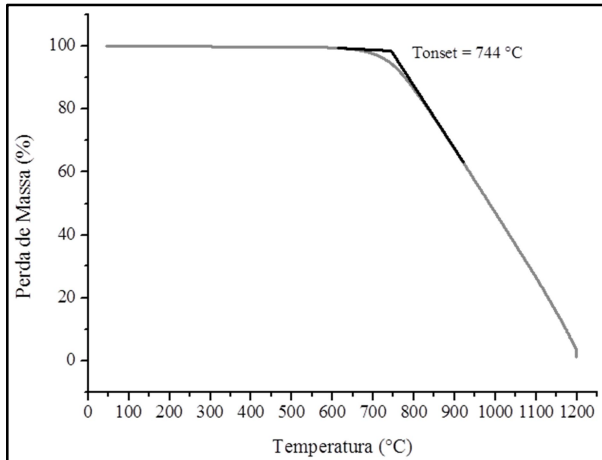
Fonte: autor.

### 5.1.3 – Caracterização das grafitas utilizada como material de sacrifício

Diferentemente da técnica aplicada aos materiais da fase matriz, na caracterização da grafita não foi empregado a técnica de difração de raios X para determinar sua estrutura cristalina. Foi realizado ensaio de ATG com o objetivo de determinar sua perda de massa sem a presença dos materiais óxidos, a fim de que fossem determinadas as características de perda de massa por oxidação, para que posteriormente fosse possível comparar estes resultados com os de ensaios realizados com as misturas de materiais óxidos.

Com base na análise do gráfico obtido, pôde-se verificar algumas características do comportamento desse material quando submetido a um controlado fluxo de calor. A Figura 31 representa a curva de ATG obtida para a grafita. O ensaio mostrou uma gradual mudança de massa da amostra, seguida de uma queda, à medida que ocorre o aumento da temperatura.

Figura 31 – ATG da grafita.



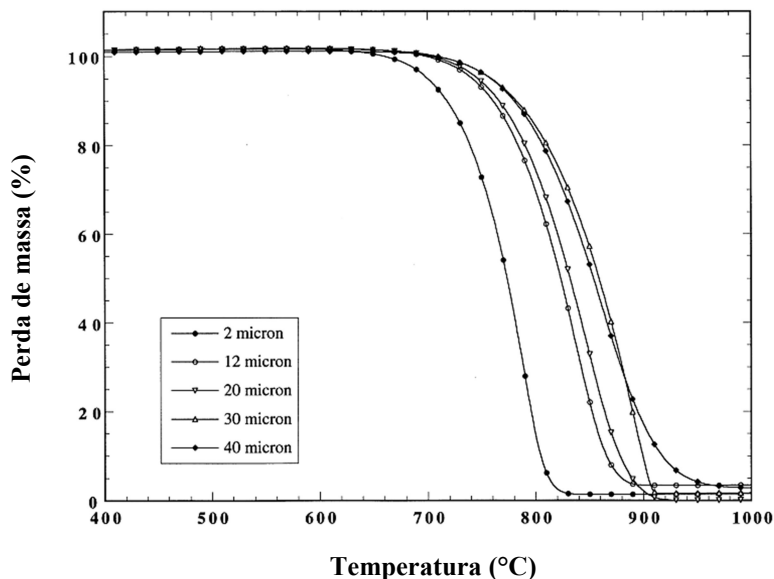
Fonte: autor.

O comportamento da curva de ATG mostra que a perda de massa tem seu início detectável pelo software do equipamento na temperatura de *onset* de 744 °C.

Na literatura, foram encontradas algumas referências (Jiang e Tran, 2000) e (Jiang et al., 2000) que estabelecem determinado valor de perda de massa para comparar os resultados gerados. Dessa forma, foram estipuladas as temperaturas nas quais o material perde 5, 10, 15 e 20 % da massa, [ $T_5$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{15}$ ,  $T_{20}$ ].

Para a amostra de grafite estudada e selecionada para o desenvolvimento tecnológico, a perda de massa final ocorreu próxima a temperatura de 1200 °C, sendo portanto essa a temperatura máxima limite de operação do equipamento empregado. Estes resultados são comparados favoravelmente com os dados o trabalho de Jiang et al., (2000), no qual foram testadas, por meio da técnica ATG, amostras de grafite de tamanho médio de partícula variando de 2 até 40  $\mu\text{m}$ . Conforme pode ser verificado na Figura 32, apresentada no trabalho de Jiang et al., (2000) à medida que o tamanho médio de partícula aumenta, ocorre um deslocamento da curva para a direita do gráfico, bem como, podem ser verificados incrementos nas temperaturas de início da reação de oxidação.

Figura 32 – ATG das grafites de tamanho médio de 2 a 40  $\mu\text{m}$



Fonte: adaptado de (Jiang et al., 2000).

#### 5.1.4 – Distribuição de tamanho de partícula das grafitas

No presente trabalho a grafita foi utilizada como material de sacrifício. Para a maioria das misturas e compactados, foi empregada grafita de nome comercial Grafine 996100. No entanto, algumas misturas produzidas tinham por objetivo estudar a influência do tamanho de partículas da grafita na remoção do material de sacrifício. Para este estudo em específico foram empregadas amostras com distintos tamanhos médios de partículas, com nomes comerciais de Micrograf 99911UJ e Micrograf 99545HP. A determinação dos tamanhos médios das partículas de cada grafita foi determinada pela técnica de granulometria a laser, conforme e dados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Tamanho de partícula médio das grafitas utilizadas

Grafita (comercial)	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Nome
Grafine 996100	150	G
Micrograf 99911UJ	42	Gd42
Micrograf 99545HP	60	Gd60

Fonte: autor.

### **5.1.5 – Determinação da densidade das matérias-primas e nomenclatura das amostras**

Com o objetivo de determinar a densidade picnometrica dos pós das matérias-primas usadas neste trabalho, foram realizados ensaios de picnometria gasosas por hélio (He) nos insumos que estavam na forma de pós.

A determinação da densidade dos pós foi realizada para que por meio dos resultados obtidos, fosse possível determinar as quantidades de cada componente existente na mistura, usada na fabricação dos corpos de prova, ajustando-se assim as porcentagens.

Tabela 3 – Relação de densidade das matérias-primas

<b>Matéria-prima</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Óxido de cobre	5,93
Óxido de níquel	4,84
Óxido de ferro	4,43
Óxido de alumínio	3,66
Grafita grossa	2,26
Grafita média	2,18
Grafita fina	1,84

Fonte: autor.

Foram empregadas amostras de diferentes composições neste trabalho. Cabendo para melhor compreensão uma descrição do significado das nomenclaturas das amostras. Tomando com exemplo a amostra 1CuO + 0,2G, pode-se explicar o significado desta nomenclatura escolhida. O termo 1CuO, significa que a amostra apresenta com base em sua densidade por picnometria 100% de sua composição composta, pela matéria-prima óxido de cobre. Já o termo 0,2G, significa que foi feita a adição de aproximadamente 20% em massa de grafita. Neste caso grafita com tamanho de partícula de 150  $\mu\text{m}$ .

Para todas as misturas realizadas o volume de grafita na mistura foi de 40%. A convenção de nomenclatura adotada foi a de não misturar no nome da amostra valores de volume e massa juntos.

Analizando a nomenclatura da amostra  $0,5\text{CuO} + 0,5\text{NiO} + 0,2\text{G}$  pode-se perceber uma mistura de óxido de cobre com óxido de níquel em iguais proporções de massa; além disso ainda é adicionada a quantidade de 40% de grafita em volume.

Alguns outros termos foram utilizados como  $\text{mNiO}$ , onde “m” significa moído. A nomenclatura das amostras também se altera quando o tipo de grafita é alterado (Gd42, Gd60 e G).

## 5.2 – ESTUDOS DO INÍCIO DA REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DA GRAFITA UTILIZADA COMO MATERIAL DE SACRIFÍCIO

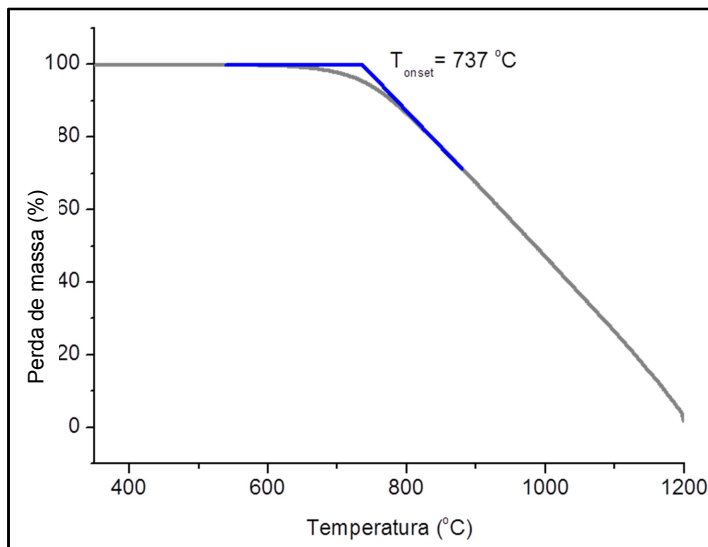
A remoção da grafita, empregada como material de sacrifício foi realizada através da reação do carbono com o oxigênio em tratamento térmico ao forno. Inicialmente foram realizados ensaios de análise termogravimétrica (ATG) com o objetivo de se determinar a perda de massa pela reação da grafita com o oxigênio, visando determinar as temperaturas nas quais se inicia a reação de oxidação da grafita de cada mistura. Numa segunda fase, foram realizados estudos sistemáticos da taxa de perda de massa em distintas temperaturas de tratamento, cujos resultados serão apresentados no item 5.3.

Para Nakamura (2008),  $T_{onset}$  indica o ponto de início da formação do pico de temperatura em uma curva termogravimétrica, ou seja, o pico da curva que representa a derivada zero onde ocorre a máxima perda de massa, ou a ocorrência de outro fenômeno.

A Figura 33 apresenta o resultado do ensaio de análise termogravimétrica (ATG) para a grafita o qual foi realizado no ar atmosférico. Inicialmente, como parâmetro para início da reação, foi selecionada a temperatura de *onset* ( $T_{onset}$ ), como ponto determinante para o início do processo de remoção do material de sacrifício presente na amostra, durante os ensaios de ATG.

Neste ensaio, a perda de massa teve seu início detectável pelo software do equipamento na temperatura de  $T_{onset}$  de  $737\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Figura 33 – Análise termogravimétrica da grafita com tamanho de partícula de  $150\text{ }\mu\text{m}$ .



Fonte:

No entanto, a temperatura de início de reação de oxidação da grafita encontrada ( $T_{onset}$ ) depende fortemente da seleção dos pontos para início e fim do intervalo em que será feita a medida de  $T_{onset}$  pelo software. Por esta razão o valor encontrado, pode variar bastante, ou seja, esta pode não ser a metodologia mais adequada para estudar o início de reação de perda de massa.

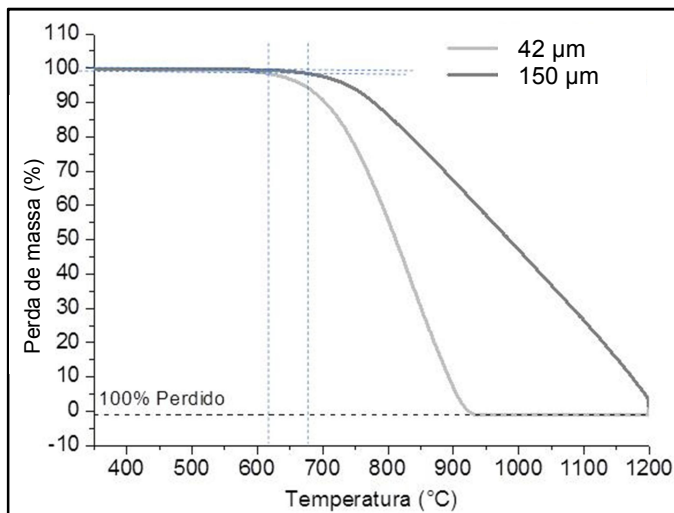
Em decorrência da dificuldade em se determinar o início da perda de massa, passou-se a utilizar o valor T1, isto é, a temperatura na qual a porcentagem de massa perdida é de 1%, como sendo a temperatura de início de reação de oxidação da grafita nas diversas misturas estudadas, bem como, na análise termogravimétrica da grafita pura.

A

Figura 34 apresenta os resultados de ensaios ATG para amostras de grafita com distintos tamanhos de partículas (150  $\mu\text{m}$  e 42  $\mu\text{m}$ ). Tanto o início da reação de oxidação do carbono da grafita (demonstrado pelo início da perda de massa) quanto à taxa de perda de massa, dependem do tamanho de partícula da grafita utilizada. A temperatura de início de reação para a grafita com tamanho de partícula de 150  $\mu\text{m}$  foi de aproximadamente 675  $^{\circ}\text{C}$  e a temperatura de início da reação para a grafita com tamanho de partícula de 42  $\mu\text{m}$  foi de aproximadamente 617  $^{\circ}\text{C}$ , conforme pode ser visto na

Figura 34.

Figura 34 – Análise termogravimétrica dos pós de grafita de distintos tamanhos de partículas (150 e 42  $\mu\text{m}$ ).

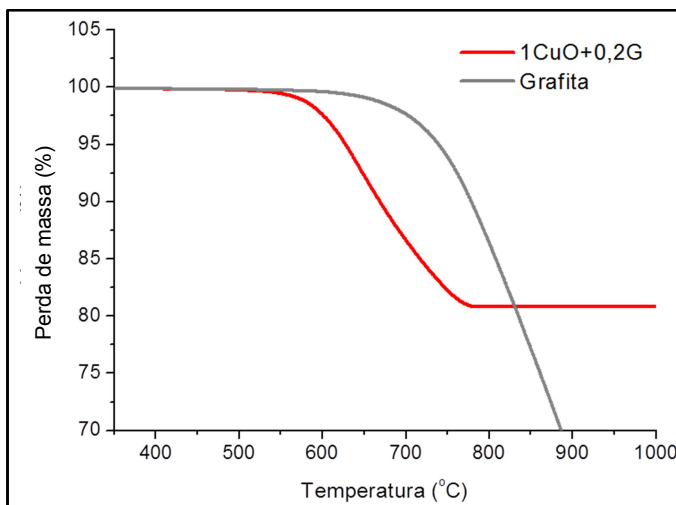


Fonte:

O efeito do tamanho da partícula pode ser explicado da seguinte forma: a) o início da reação de oxidação da grafita depende do tamanho de partícula por que o raio de curvatura na superfície das partículas diminui à medida que o diâmetro da partícula do pó diminui e, em consequência, a energia livre superficial aumenta com a diminuição do raio de curvatura. Desta forma, é esperado que a reação do oxigênio com a grafita mais fina (de menor diâmetro de partícula) se inicie em temperaturas mais baixa, conforme medido nos ensaios; b) a taxa de perda de massa aumenta à medida que diminui o tamanho de partícula do pó pois, quando o tamanho de partícula é menor, superfície livre por unidade de volume (da mesma forma por unidade de massa) disponível para reagir com o oxigênio presente na atmosfera do forno é maior. Estes resultados estão em concordância com resultados encontrados na literatura, como por exemplo, os resultados encontrados por Jiang et al. (2000). No trabalho de Jiang et al. (2000) foram testadas por meio da técnica ATG amostras de grafita de tamanho médio de partícula variando de 2 até 40  $\mu\text{m}$ . A

Figura 35 apresenta o resultado de ensaios de análise termogravimétrica (ATG) de duas amostras distintas: a) mistura de pó de óxido de cobre contendo 20% de pó de grafita ( $1\text{CuO} + 0,2\text{G}$ ) e b) pó de grafita pura com tamanho de partícula de  $150\text{ }\mu\text{m}$ ; quando a amostra contém apenas o pó de grafita a temperatura de início de reação da grafita (queima) definida pelo início de perda de massa no ensaio ATG, determinada conforme a metodologia descrita, ou seja,  $T_1$  é de  $675\text{ }^\circ\text{C}$ . Já quando a grafita encontra-se misturada com pó de óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) a temperatura de início de reação não é mais  $675\text{ }^\circ\text{C}$  como na grafita pura, mas sim aproximadamente  $575\text{ }^\circ\text{C}$ , ou seja, a reação de oxidação inicia em uma temperatura aproximadamente  $100$  graus inferior.

Figura 35 – Resultados dos ensaios ATG de mistura de  $1\text{CuO} + 0,2\text{G}$  e pó de grafita pura.



Fonte: autor.

Na

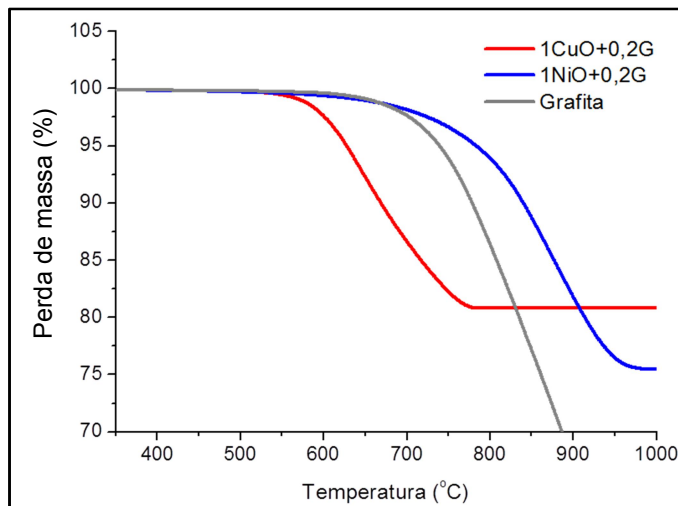
Figura 36 foi ainda incluído o resultado do ensaio de análise termogravimétrica (ATG) da mistura de óxido de níquel ( $1\text{NiO}+0,2\text{G}$ ) com 20% de pó de grafita puro com tamanho de partícula de  $150\text{ }\mu\text{m}$ . Da mesma forma como ocorre quando da adição de  $\text{CuO}$ , quando a grafita se encontra misturada com o pó de  $\text{NiO}$ , a reação de queima



(medida pela perda de massa) se inicia em temperatura distinta e neste caso a temperatura é de aproximadamente 681°C, isto é, é uma temperatura um pouco mais elevada, conforme pode ser constatado na

Figura 36. Portanto, conclui-se que quando o pó de grafita encontra-se misturado com pó de óxido, a temperatura de início da reação de oxidação da grafita depende da estabilidade do pó de óxido considerado, pois a estabilidade do NiO é maior do que a do CuO, conforme pode ser verificado no diagrama de Ellingham de óxidos (ver Figura 25). Tal fato mostra que mesmo a reação sendo conduzida ao ar no equipamento de análise termogravimétrica, o potencial químico de oxigênio no sistema é alterado pela presença do óxido no ambiente de reação, ou seja, o sistema termodinâmico é outro. Isto significa que existe a possibilidade de o óxido contribuir como “fornecedor de oxigênio” para a reação de oxidação da grafita, ou seja, a estequiometria do óxido vai ser afetada pela perda de oxigênio para a oxidação do carbono e inclusive é possível ocorrer redução parcial do óxido para metal concomitantemente ao tratamento térmico de oxidação da grafita. Pensando assim, deve-se inferir que o valor do fluxo de ar atmosférico, ou seja, a capacidade de renovação do reagente na forma de ar atmosférico vai influenciar a perda de massa da amostra, podendo esta perder mais do que o valor equivalente ao teor de grafita misturado, pois pode haver perda de massa relacionada à perda de oxigênio associada a variação da estequiometria do óxido ou, ainda, a redução parcial do óxido misturado a grafita.

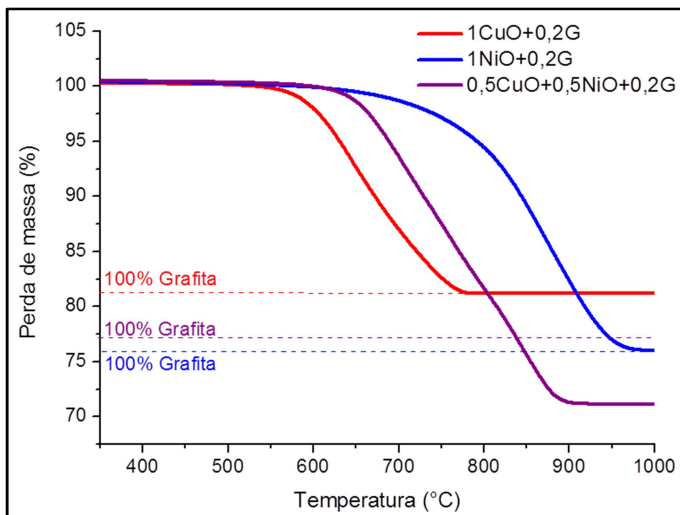
Figura 36 – ATG da mistura 1NiO + 0,2G; 1CuO +0,2G e pó de grafita pura.



Fonte: autor.

Considerando o exposto, deve-se esperar que, quando forem misturados ao mesmo tempo dois tipos de óxidos, a temperatura de início de reação de oxidação da grafita varie de acordo com os respectivos percentuais, ou seja, a respectiva fração molar de cada óxido adicionado à mistura. Para verificar isto foram feitas misturas contendo ao mesmo tempo CuO e NiO com grafita. Por exemplo, substituindo 50% do óxido de níquel por óxido de cobre, mantendo a mesma quantidade e o mesmo tipo de grafita, o início da reação de oxidação ocorreu em um valor intermediário de temperatura se comparado com os sistemas de apenas dois componentes, isto é, sistema CuO + Grafita e o sistema NiO + Grafita, conforme pode ser visto na Figura 37.

Figura 37 – ATG das misturas 0,5CuO + 0,5NiO + 0,2G; 1CuO + 0,2G e 1NiO + 0,2G.



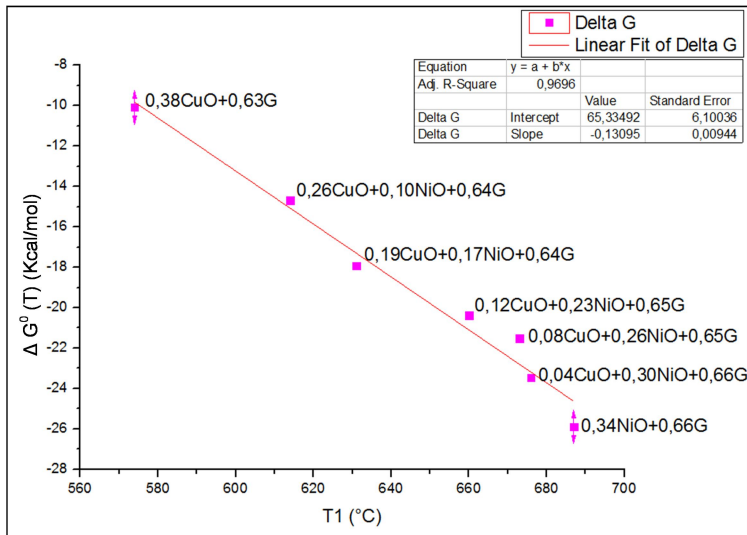
Fonte: autor.

Os gráficos das Figura 38 e

Figura 39 mostram a correlação entre temperatura de início da reação de oxidação da grafita em função da energia livre de formação do óxido no qual as partículas de grafita se encontram misturadas. O gráfico da Figura 38 mostra os resultados para o sistema NiO-CuO-G e o gráfico da

Figura 39 mostra os resultados para o sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -CuO-G. Para o cálculo da energia livre de formação para o caso de amostras contendo, juntamente com a grafita, dois óxidos, foi feita a média aritmética da energia livre de formação dos óxidos componentes (no caso média do módulo) considerando-se a proporção de cada óxido na mistura, em termos de fração molar. Os valores de energia livre calculados encontram-se nas Tabelas 4 e 5.

Figura 38 – Temperatura de início da reação de oxidação da grafita em função da energia livre de formação dos óxidos NiO-CuO.



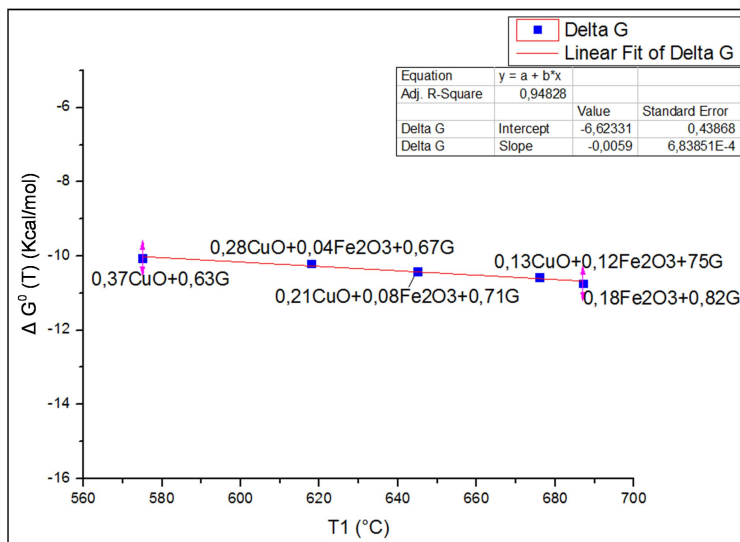
Fonte: autor.

Tabela 4 - Relação temperatura por energia livre óxidos cobre e níquel

Mistura	Ajuste molar	T1 (°C)	ΔG°(T) (Kcal/mol)
1CuO+0,2G	0,38CuO+0,63G	574	-10,08
0,7CuO+0,3NiO+0,2G	0,26CuO+0,10NiO+0,64G	614	-14,68
0,5CuO+0,5NiO+0,2G	0,19CuO+0,17NiO+0,64G	631	-17,92
0,3CuO+0,7NiO+0,2G	0,12CuO+0,23+0,65G	660	-20,37
0,2CuO+0,8NiO+0,2G	0,08CuO+0,23NiO+0,65G	673	-21,51
0,1CuO+0,9NiO+0,2G	0,04CuO+0,30NiO+0,66G	676	-23,45
1NiO+0,2G	0,34NiO+0,66G	687	-25,88

Fonte: autor.

Figura 39 – Temperatura de início da reação de oxidação da grafita em função da energia livre de formação dos óxidos CuO– Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: autor.

Tabela 5 – Relação temperatura por energia livre óxido de cobre e ferro

Mistura	Ajuste molar	T1 (°C)	$\Delta G^\circ(T)$ (Kcal/mol)
1CuO+0,2G	0,37CuO+0,63G	575	-10,06
0,7CuO+0,3Fe2O3+0,2G	0,28CuO+0,04Fe2O3+0,67G	618	-10,20
0,5CuO+0,5Fe2O3+0,2G	0,21CuO+0,08Fe2O3+0,71G	645	-10,41
0,3CuO+0,7Fe2O3+0,2G	0,13CuO+0,12Fe2O3+0,75G	676	-10,57
1Fe2O3+0,2G	0,18Fe2O3+0,82G	687	-10,73

Fonte: autor.

É importante observar que há uma correlação (aproximadamente linear) entre a energia livre de formação dos óxidos misturados com a grafita e a temperatura de início da reação de oxidação da grafita misturada (no caso calculado o  $T_1$ ). A linearidade da correlação ocorre porque, para os óxidos considerados no presente experimento, a variação da energia livre de formação em função da temperatura no intervalo de temperatura em que foram realizados os ensaios também é linear. Além disso, as temperaturas de início de reação de oxidação se encontram na faixa de temperatura onde o produto da reação de oxidação do carbono é o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) cuja variação da energia livre de formação em função da temperatura também é linear

(ver diagrama de Ellingham de óxidos, página 73). Deve-se ainda comentar, que além de linear, a energia livre de formação do  $\text{CO}_2$  em função da temperatura é aproximadamente constante em função da temperatura.

A correlação da temperatura de início da reação de oxidação se justifica por que quando misturamos pó de óxido ao pó de grafita estamos alterando a composição química do sistema introduzindo mais um componente, ou seja, estamos alterando as condições de contorno do sistema termodinâmico e as fases na forma de óxido participam do estabelecimento do equilíbrio termodinâmico. Para as amostras de grafita pura, a equação geral do equilíbrio termodinâmico é dada por  $\Delta G(T) = \Delta G^0(T) + RT \ln K$ , onde  $\Delta G^0(T)$  é a energia livre de formação dos produtos menos a dos reagentes na temperatura  $T$  em que ocorre a reação,  $K$  é a constante de equilíbrio e  $R$  é a constante universal dos gases.  $\Delta G(T)$  é a variação da energia livre da reação geral. De acordo com a definição de equilíbrio termodinâmico, quando esta reação está em equilíbrio temos  $\Delta G(T) = 0$ . Assim, no equilíbrio podemos escrever  $\Delta G^0(T) + RT \ln K = 0$ . Logo temos que  $K = \exp(-\Delta G^0(T)/RT)$ .

Considerando apenas a reação de oxidação da grafita pura ao ar (onde a pressão parcial de oxigênio é  $p\text{O}_2 \sim 0,21\text{atm}$ ) gerando o  $\text{CO}_2$ , temos a seguinte reação:  $\text{C (grafita)} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ , onde a constante de equilíbrio é  $K = p(\text{CO}_2)/p\text{O}_2$ . Considerando ainda que quando passa um fluxo de ar atmosférico no forno, temos um sistema aberto, e o produto gasoso da reação é removido constantemente ao longo do ensaio, teremos uma concentração de  $\text{CO}_2$  muito pequena, ou seja,  $p\text{CO}_2 \ll p\text{O}_2$ , e a relação  $p\text{CO}_2/p\text{O}_2$  pode ser considerada como sendo pequena na prática e o equilíbrio não é atingido, isto é, uma vez iniciada a reação de oxidação, enquanto houver acesso do reagente ao carbono (grafita) no interior da amostra a reação não cessa. No entanto, o carbono também pode reagir com o oxigênio presente nos óxidos misturados na amostra. Isto depende do potencial químico de oxigênio no sistema, e este depende, no caso de compostos, da energia livre de formação do mesmo na temperatura do ensaio. Assim, quando a estabilidade do óxido é baixa (valor do módulo da energia livre é pequeno), como é o caso dos óxidos  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  utilizados nos experimentos, ocorre, ao mesmo tempo, além da reação com o oxigênio proveniente do fluxo de gás atmosférico, a reação do carbono com o oxigênio contido nos compostos óxidos, levando à variação da estequiometria destes e/ou a redução parcial do óxido. Neste caso, a perda de massa total no ensaio é maior do que o percentual de massa representado pela grafita misturada as amostras (20% em peso) devido à perda de oxigênio pela redução

parcial dos óxidos presentes na mistura. Deve-se ainda lembrar aqui, que, dependendo da pressão de vapor dos componentes da mistura, a sublimação pode também contribuir para a perda de massa no ensaio.

### 5.3 – ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MASSA E PARÂMETROS GEOMÉTRICOS NA CINÉTICA DAS REAÇÕES.

#### 5.3.1 – *Microclima variável ao longo do volume da amostra*

Durante os diversos processamentos térmicos, aos quais as misturas foram submetidas, pode-se verificar a existência no interior das amostras de condições atmosféricas distintas das que estão presentes na camada mais externa das amostras em tratamento. Isto se deve à perda de carga que existe na percolação de uma fase gasosa ao longo do volume do corpo poroso. Isto leva a taxas de reações distintas ao longo do volume. Por exemplo, a dificuldade dos produtos gasosos da reação serem removidos da amostra cresce com a sua espessura e, assim, o potencial químico na fase gasosa varia de ponto para ponto, ao longo do volume da amostra em tratamento. Da mesma forma que a perda de carga ao longo do corpo poroso dificulta a eliminação dos produtos da reação, a percolação dos reagentes também é dificultada. Desta forma, deve-se esperar um gradiente de potencial químico do gás reagente ao longo do volume da amostra. Isto é expresso pela pressão parcial do reagente, variando ao longo do diâmetro da amostra, uma vez que a composição da mistura de gases (reagentes e produtos da reação) possui concentração variável ao longo do volume. De uma maneira geral, a camada mais externa da amostra é mais rica em reagente do que o núcleo. Isto leva à conclusão geral de que a intensidade dos gradientes e dos problemas decorrentes do processamento depende fortemente das dimensões das amostras. No desenvolvimento prático dos experimentos, tais fatos levaram a dificuldades práticas nas seguintes etapas do processamento: a) etapa de *dewaxing*, ou seja, extração da parafina adicionada às misturas de pós durante a etapa de preparação das misturas; b) etapa de extração por reação térmica de oxidação da grafita adicionada à mistura de pós como material de sacrifício; c) etapa de redução do esqueleto poroso em fluxo de gás redutor (no caso o gás hidrogênio).

- Processo de extração da parafina (*dewaxing*)

Durante a etapa de preparação das misturas de pós foi adicionado 1,5% de parafina a misturas de pós com a finalidade de permitir a sua granulação, aumentando a escoabilidade, bem como conferindo resistência a verde às amostras na etapa de compactação da mistura. No entanto, depois de realizada a etapa de conformação, a parafina precisa ser removida para que assim pudesse ser possível dar continuidade aos processos subsequentes de produção do material poroso. Esse processo de remoção deve ser efetuado de tal forma que não resultem em distorções, falhas que comprometam a integridade física da amostra bem como sua geometria, possíveis de acontecer quando ocorre turbulência pela sublimação/evaporação da parafina no interior dos corpos de prova, uma vez que no caso de preparação de material poroso a formação de contatos de sinterização (formação de “necks”, primeiro estágio da sinterização) é retardado devido à baixa pressão de compactação utilizada (partículas de pó continuam relativamente afastadas entre si), se comparado com a tradicional fabricação de peças por metalurgia do pó. Além disso, a presença de elevada quantidade de grafita como material de sacrifício para a geração de poros secundários dificulta mais ainda a fase inicial de sinterização, isto é, a formação de contatos de sinterização entre as partículas de pó das misturas aqui estudadas. Para garantir a integridade das amostras, no presente estudo foi realizada a remoção da parafina por meio da aplicação de calor em uma atmosfera de baixa pressão (vácuo) de aproximadamente  $10^{-2}$  mbar ( $9,8 \times 10^{-6}$  atm). A baixa pressão presente na câmara faz com que a parafina evapore a uma temperatura menor que a temperatura de evaporação normalmente verificada para a parafina quando submetida à pressão atmosférica (1 atm). Na

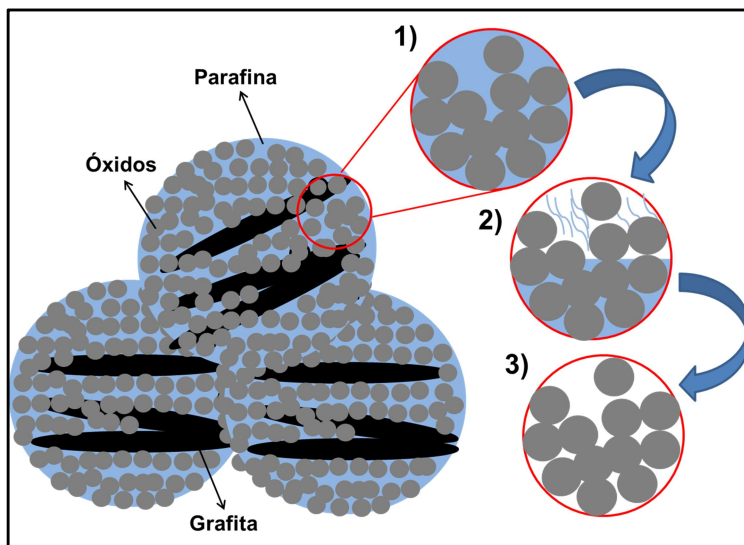
Figura 40 pode ser verificada uma representação esquemática do processo de remoção da parafina do corpo poroso, mostrando grânulos compostos por óxidos metálicos misturados aos pós de grafita. As imagens sequenciais de 1) a 3) mostram ampliações do ambiente microclimático encontrado no interior das amostras, durante o processo de remoção da parafina. A

Figura 40, imagem 1) mostra uma ampliação da estrutura de misturas que é encontrada no interior do grânulo. Nesta imagem, é ainda verificada a presença de parafina como agente aglutinador dos óxidos com a grafita. No momento em que ocorre esse fenômeno, a temperatura existente no ambiente ainda não chegou ao nível da temperatura de vapor da parafina. Na imagem 2) a temperatura e pressão existentes no



interior da amostra, fazem com que a parafina se evapore sendo liberada da amostra, sem que seja verificada distorções geométricas. A parafina evaporada migra para regiões mais frias do forno de tratamento térmico, condensando, ou é direcionada para o interior da bomba de vácuo, onde fica dissolvida no óleo de operação da bomba. Na imagem 3) é verificado o estágio final do processo de extração da parafina da amostra. A amostra durante as etapas de processamento só segue para o passo seguinte quando for constatada a remoção total da parafina presente. A permanência de uma pequena parcela, de parafina, poderia levar à amostra a formação de trincas, bem como a ruptura catastrófica da amostra.

Figura 40 – Representação esquemática da etapa de extração da parafina.



Fonte: autor.

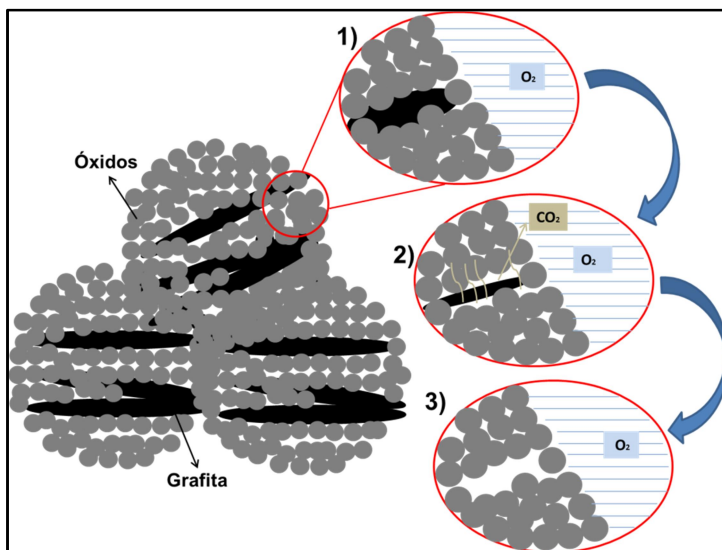
- Processo de oxidação da grafita

Após a amostra ter sido submetida ao processo de remoção da parafina, a etapa seguinte a ser realizada é a remoção da grafita. A grafita é removida do interior da amostra por meio do processo de oxidação do carbono. O processo de oxidação da grafita ocorre em função de uma atmosfera rica em  $O_2$  e da ação do fluxo de calor no

interior do forno gerando gases  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  como subprodutos do processo. Na

Figura 41 é mostrado um esquema de uma amostra, inicialmente composta apenas por partículas de óxidos e material de sacrifício. Também são mostradas figuras sequenciais de 1) a 3), na forma de pequenas ampliações do processo para observação em maiores detalhes do fenômeno de oxidação.

Figura 41 – Representação esquemática do processo de oxidação da grafita.



Fonte: autor.

A

Figura 41, imagem 1) representa o início do processo de oxidação da grafita, onde um fluxo de gás oxidante entra em contato com a amostra, e precisa percolar para o interior da mesma, para que seja verificada a reação de oxidação entre o carbono da grafita com o  $\text{O}_2$  do ar atmosférico. No presente estudo foi empregada uma atmosfera rica em  $\text{O}_2$  como agente oxidante. A ocorrência do fluxo de gás constante, fluindo para o interior da amostra, é um fator de grande relevância, para o processo de remoção do material de sacrifício. Referente à imagem de número 2), verifica-se que ao mesmo tempo em que o gás oxidante adentra o interior da amostra, o gás oriundo dessa reação,

(majoritariamente  $\text{CO}_2$ ), deve ser removido, mantendo assim um equilíbrio termodinâmico entre o gás de reação e o gás de produto. A grafita se apresenta no interior da amostra em estado cristalino, as suas moléculas estão organizadas no formato de lamelas de grafeno sobrepostas e ligadas entre si por ação de forças de *Van der Waals*. A existência dessa estrutura organizada na grafita faz com que o processo de oxidação do carbono ocorra preferencialmente nas superfícies da grafita. Desta forma, a grafita tem como resposta a redução gradual de sua espessura original, até que seja obtida sua total eliminação do corpo poroso, como é mostrado na

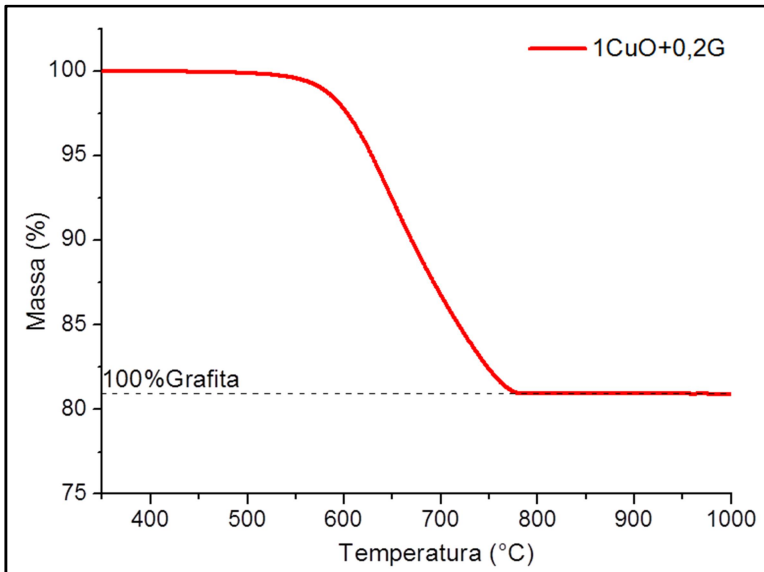
Figura 41 no esquema de número 3). No entanto, caso o processo de remoção da grafita, venha a ocorrer em temperaturas mais elevadas estará mais sujeito a interferência de fenômenos que ocorrem de forma concomitante com o processo de oxidação, como é o caso do início da sinterização da amostra e consequente densificação. O processo de sinterização do óxido faz com que os espaços existentes entre as partículas seja reduzido, interferindo no fenômeno de percolação do gás oxidante ao interior do corpo de prova, bom como na liberação do gás do interior da amostra. Desta forma, para a remoção da grafita do interior da amostra, é necessário garantir a existência e a manutenção de uma microestrutura que permita a percolação do gás oxidante  $\text{O}_2$  e a saída de  $\text{CO}_2$  do interior do material. Caso um desses gases não possa percolar pela amostra, o equilíbrio termodinâmico será alterado e o fenômeno de oxidação da grafita pode diminuir sua intensidade ou mesmo cessar. Com a interrupção ou desaceleração do fenômeno de oxidação da grafita, esta permanece alojada no interior da amostra ou passa a reagir com o oxigênio presente nas partículas de óxido, intensificando o fenômeno de sinterização, com a consequente diminuição drástica da capacidade de percolação da amostra. Isto leva a heterogeneidades e afeta as propriedades mecânicas e a permeabilidade do material poroso obtido.

### ***5.3.2- Influência das dimensões e massa total da amostra***

A Figura 42 mostra o resultado do ensaio de ATG para a amostra de  $1\text{CuO} + 0,2\text{G}$ . Foi verificado que a perda de massa da grafita foi de 100%, dentro da margem de precisão do equipamento, indicando que o processo de aquecimento aliado ao fluxo controlado de  $\text{O}_2$  permite a remoção efetiva do material de sacrifício. Ainda sobre a Figura 42, verifica-se que o início do processo de oxidação da grafita tem início na temperatura de aproximadamente  $575^\circ\text{C}$ . Define-se o início da

oxidação quando a perda de massa for de 1% em relação a massa total da amostra.

Figura 42 – ATG perda de massa amostra  $1\text{CuO}+0,2\text{G}$

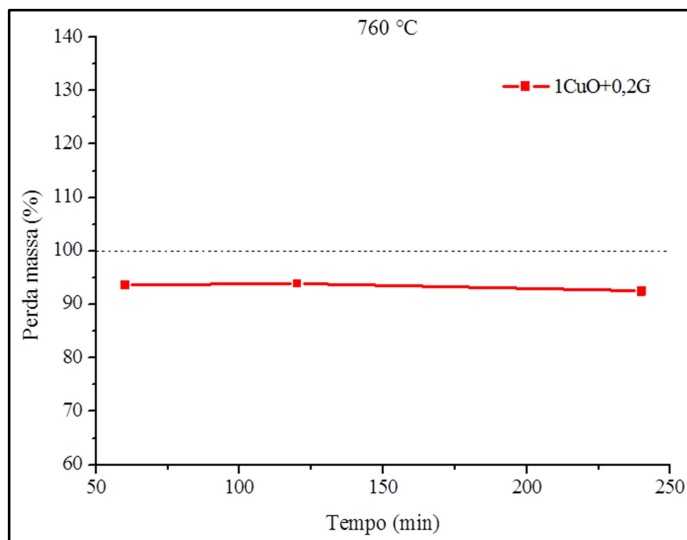


Fonte: autor.

No ensaio de ATG, uma pequena porcentagem de massa de amostra (100 mg) é utilizada, em materiais com esta dimensão, a contração da amostra em função da sinterização não influencia muito o processo de remoção da grafita, ou seja não retarda este de forma acentuada. Contudo, quando se faz uma análise da perda de massa da grafita em um compactado da mistura  $1\text{CuO}+0,2\text{G}$ , porém agora considerando uma amostra de massa 50 vezes não é verificada a remoção total da grafita presente, conforme pode ser visto na Figura 43. Na verdade, verifica-se agora que fatores que outrora não tiveram influência no processo de remoção da grafita no ATG começam a atuar de forma marcante. A contração da fase matriz do corpo de prova em função da sinterização, como ocorre no processo de sinterização, diminui o espaço para percolação dos gases de reação e de produto. Nos ensaios mostrados na Figura 43 uma temperatura de 760 °C, mesmo sendo uma temperatura mais alta que a determinada no ensaio de ATG

(574°C) para o início do processo de perda de massa da grafita, a etapa de queima da grafita não se mostra efetiva no sentido de eliminá-la totalmente. Conforme pode ser verificado com base na Figura 43, ocorre uma perda de massa de aproximadamente 94%, a partir de 60 minutos de processamento. O gráfico ainda mostra que mesmo que mais tempo seja fornecido para a ocorrência do processo de remoção do material de sacrifício, a porcentagem de perda de massa pouco se altera.

Figura 43 – Perda de massa no compactado da mistura 1CuO+0,2G.



Fonte: autor.

A

Figura 44 mostra que diferentemente do que foi verificado com a amostra do sistema CuO-G, no compactado da mistura 1NiO+0,2G é verificada a remoção total da porcentagem de grafita presente na amostra. Cabe ainda salientar que os ensaios realizados para os compactados 1CuO+0,2G e 1NiO+0,2G, foram realizados nas mesmas condições de atmosfera, parâmetros de processo e temperatura final de patamar de remoção. Para o compactado da mistura 1NiO+0,2G, foi verificada uma gradual perda de massa, até a obtenção da perda total da grafita da amostra, em um valor de 105%. O valor de perda de massa maior que a quantidade de grafita presente na amostra indica que uma

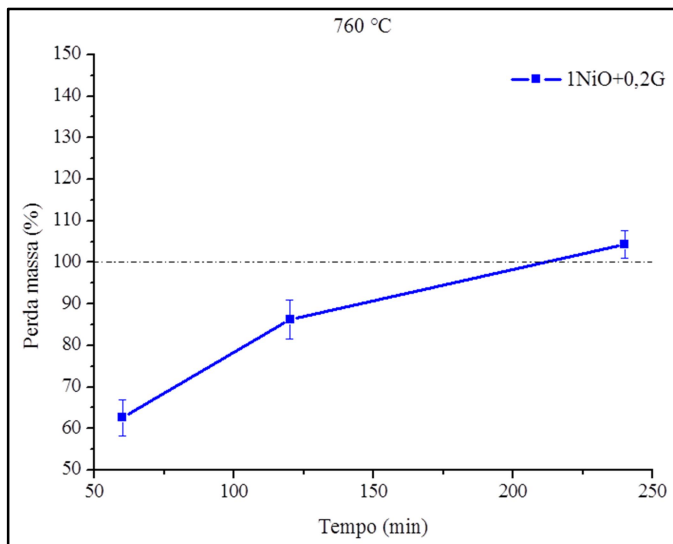
parcela de átomos de oxigênio, existente no óxido foi consumida durante o processo.

Deve-se lembrar de que a sinterabilidade dos dois óxidos aqui considerados é distinta, uma vez que os coeficientes de autodifusão são distintos, em função da maior energia de ligação entre os átomos no óxido de níquel do que no óxido de cobre.

Uma evidência disto é a diferença entre os valores das temperaturas dos pontos de fusão ( $T_f$ ) do óxido de cobre e do óxido de níquel, ambas bastante altas, maiores do que a temperatura em que foi feito o processamento de remoção da grafita (760 °C), ou seja, a temperatura de remoção da grafita é aproximadamente 55% do valor de  $T_f$  para o óxido de cobre (1326 °C) e 30% do valor de  $T_f$  do óxido de níquel (1955 °C). Ainda assim esta temperatura de foi suficiente para permitir uma maior da sinterização das partículas de óxido de cobre do que das de níquel. Isto resulta em maior dificuldade de percolação dos reagentes e produtos gasosos da reação, pela amostra de cobre. Em consequência, no interior da amostra o carbono tende a reagir com o oxigênio presente no óxido. Na

Figura 45 pode-se verificar que, no tratamento térmico de oxidação da grafita na mistura de pós (0,5CuO+0,5NiO+0,2G), ocorre fenômeno semelhante, ou seja, a perda de massa é maior do que a correspondente à massa em grafita adicionada à mistura. Isto acontece para todas as amostras, mesmo para tempos mais curtos (60 min) no tratamento isotérmico (760 °C). Este fenômeno é também verificado no ensaio de perda de massa, na análise térmica (ATG). Desta forma, pode-se afirmar que a temperatura de 760 °C, foi suficiente para permitir uma maior sinterização entre as partículas de óxido de cobre do que entre as de níquel. Isto resulta em uma maior dificuldade de percolação dos reagentes e produtos gasosos da reação pela amostra de cobre. Em consequência, no interior da amostra, o carbono tende a reagir com o oxigênio presente no óxido.

Figura 44 – Perda de massa no compactado da mistura 1NiO+0,2G.



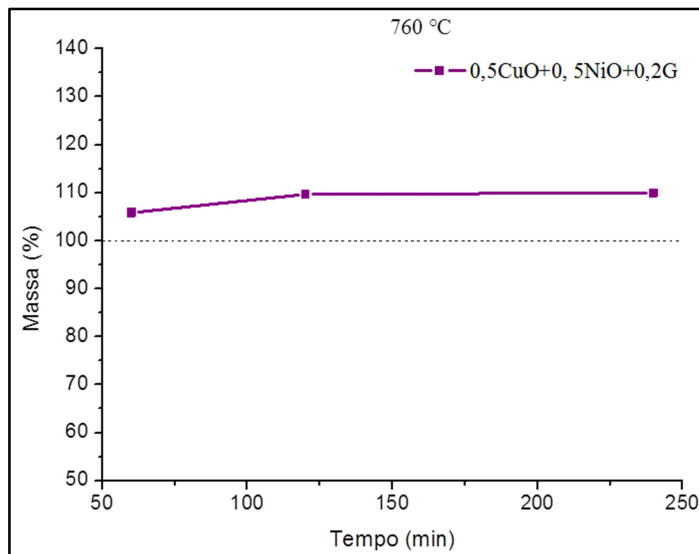
Fonte: autor.

Após realizar um paralelo entre os resultados das amostras de CuO-G e NiO-G, foi feita a análise de amostras compostas do tipo CuO-NiO-G. A proporção desta amostra foi: 1/2 CuO e 1/2 NiO e uma quantidade de aproximadamente 20% em massa (mistura 0,5CuO+0,5NiO+0,2G). Os resultados da determinação da perda de massa em amostras compactadas desta mistura (0,5CuO+0,5NiO+0,2G) são apresentados na

Figura 45 pôde-se verificar que no tratamento térmico de oxidação da grafita nesta mistura de pós ocorre fenômeno semelhante ao já observado na

Figura 44, porém de forma mais intensa ainda, ou seja, a perda de massa é maior do que a correspondente a grafita adicionada a mistura. Isto acontece mesmo para tempos para amostras tratadas a 760 °C e outras temperaturas.

Figura 45 – Perda de massa no compactado da mistura 0,5CuO+0,5NiO+0,2G.



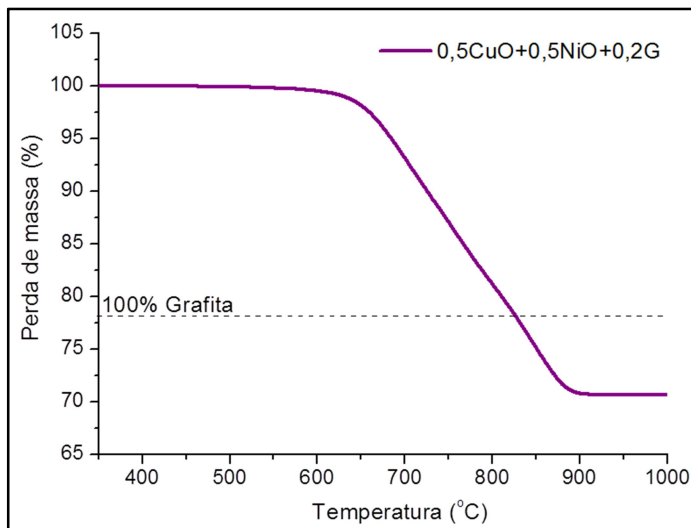
Fonte: autor.

Para confirmar este resultado, foi ainda realizado um ensaio de análise termogravimétrica da mistura:  $0,5\text{CuO}+0,5\text{NiO}+0,2\text{G}$ , conforme já foi apresentado na

Figura 46, onde pode ser verificado que a perda de massa também é maior ainda do que nas misturas simples (isto é, as que possuem apenas um óxido + grafita). Supõe-se que ocorreu uma sinterização entre as partículas de óxido da mistura, devido aos gradientes de potencial químico, levando à formação de óxido misto. Isto é confirmado nos estudos de retração por sinterização de amostras cujo tratamento de remoção da grafita foi realizado no dilatômetro diferencial, permitindo registrar a variação dimensional em tempo real ao longo do ensaio, conforme apresentado no próximo item (item 5.3.3).

Figura 46 – ATG perda de massa amostra  $0,5\text{CuO}+0,5\text{NiO}+0,2\text{G}$ .





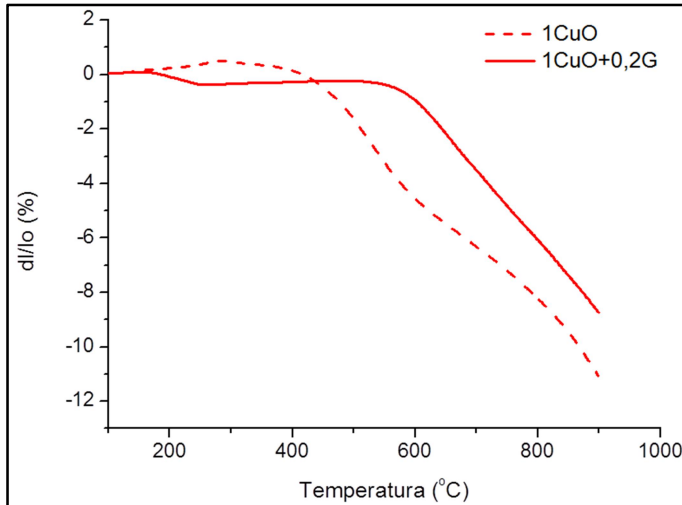
Fonte: autor.

### 5.3.3 - Correlação entre perda de massa e retração por sinterização

O processo de retração da amostra em função da sinterização foi analisado por meio de ensaios de sinterização em dilatômetro diferencial. A

Figura 47 apresenta as curvas obtidas nos ensaios realizados no dilatômetro para os compactados da mistura 1CuO+0,2G e compactados de óxido de cobre (1CuO) puro, isto é, sem adição de grafita. Ambas as amostras foram aquecidas com a mesma velocidade de aquecimento (10°C/min). A ocorrência do fenômeno de sinterização, resultando em retração, não apenas atua como uma forma de retenção física da grafita, como também age no sentido da redução do espaço entre as partículas, dificultando a percolação do gás de oxidação para o interior da amostra e, assim, impedindo também a liberação do gás resultante de reação da oxidação para o ambiente externo.

Figura 47 – Curvas de variação dimensional de compactados das misturas 1CuO+0,2G e 1CuO.



Fonte: autor.

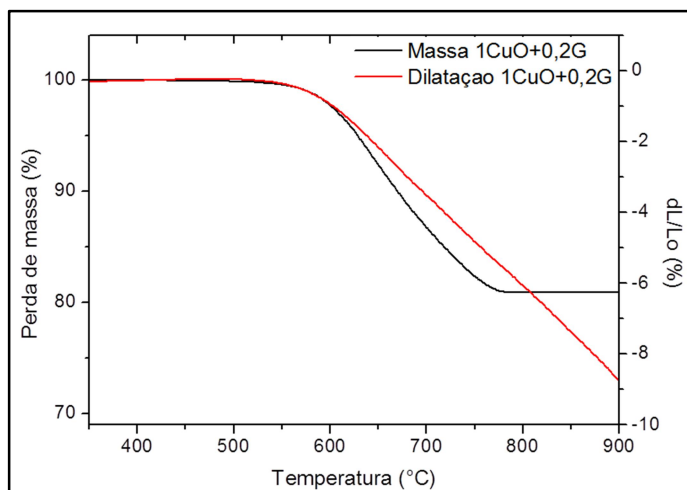
A

Figura 47 mostra ainda que há uma diferença no comportamento entre as amostras que apresentam grafita em sua composição e as que não apresentam. A diferença mais significativa verificada no resultado do ensaio foi o deslocamento do início do processo de contração, que tem maior intensidade na amostra contendo grafita.

Para o compactado de 1CuO, o início do processo de contração ocorre na temperatura de aproximadamente 480 °C, enquanto que o compactado 1CuO+0,2G, o início do processo de contração se dá aproximadamente em 600 °C. A determinação da temperatura de início de contração foi determinada adotando critério similar ao utilizado na determinação de início de reação de oxidação da grafita (ver item 5.2). A temperatura corresponde à retração de 1% em relação ao seu comprimento inicial. A Figura 48 mostra, no mesmo gráfico, a curva de variação dimensional obtida no ensaio de sinterização no dilatômetro e a curva de perda de massa obtida no equipamento ATG para a mistura de pós com a composição 1CuO+0,2G. Pode-se verificar que o início do processo de retração por sinterização ocorre aproximadamente na mesma temperatura em que se inicia a perda de massa da amostra. Este fato induz pensar que a perda de massa ocasionada pela oxidação da grafita é na variação dimensional da amostra em sinterização. Caso isto seja verdade, deve-se aceitar que a grafita presente na mistura mantém

as partículas de óxido em média mais afastadas entre si, dificultando parcialmente a sinterização, ou seja, a formação de contatos de sinterização entre as partículas de óxido. Entretanto, a taxa de retração não se altera ao longo do processo de perda de massa, conforme pode ser verificado na Figura 48. Isto aumenta a importância da sinterização que ocorre entre as partículas da camada de pó de óxido intercalada entre as partículas grafita, uma vez que as partículas do material de sacrifício são pelo menos uma ordem de grandeza maior do que as do pó de óxido utilizado na preparação da mistura, conforme proposto na metodologia experimental do presente trabalho (ver item 3.2). Caso as partículas da fase matriz e da fase sacrifício (grafita) tivessem tamanhos de partícula muito semelhantes, a interrupção dos contatos mecânicos no compactado verde entre as partículas da fase matriz seria muito mais pronunciada. Pode-se aqui, com base na experiência, acrescentar que, quanto maior for a proporção volumétrica da fase de sacrifício, maior deve ser a diferença entre o tamanho de partícula de ambas as fases misturadas, permitindo uma adequada sinterização entre as partículas da fase matriz. Em outras palavras: se o percentual volumétrico da grafita for aumentado, menor ainda devem ser as partículas da fase matriz para que a sinterização do corpo poroso seja bem-sucedida.

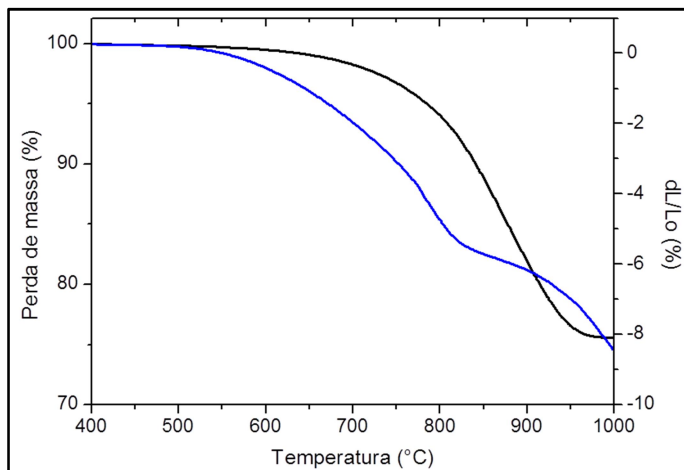
Figura 48 – Curva de perda de massa (ATG) e variação dimensional (sinterização no dilatômetro) da amostra 1CuO+0,2G em função da temperatura.



Fonte:

Da mesma forma que observado nas amostras da mistura  $1\text{CuO}+0,2\text{G}$ , foi verificada uma relação entre a perda de massa por remoção do material de sacrifício e o processo de sinterização da fase matriz nas amostras da mistura  $1\text{NiO}+0,2\text{G}$ . A Figura 49 mostra a relação das curvas de variação dimensional obtida no ensaio de sinterização no dilatômetro e a curva de perda de massa obtido no equipamento de análise térmica gravimétrica (ATG) das amostras da mistura  $1\text{NiO}+0,2\text{G}$ . A curva de ATG indica que o início do processo de remoção da grafita ocorre na temperatura de aproximadamente  $681^{\circ}\text{C}$ , enquanto que a curva de variação dimensional obtida no dilatômetro para a amostra  $1\text{NiO}+0,2\text{G}$  mostra que para a retração de 1% a temperatura foi de  $640^{\circ}\text{C}$ . Isto concorda com o já explicado anteriormente, ou seja a sinterização entre as partículas de óxido na camada formada entre as partículas da grafita ocorre em grande extensão, apesar da presença das partículas de material de sacrifício. A sinterização se inicia mesmo antes de começar a perda de massa pela reação de oxidação da grafita. No entanto, é de se esperar que, em uma amostra que não tenha grafita (sem material de sacrifício) a retração por sinterização seja facilitada. Par verificar isto, foi sinterizada também uma amostra de  $\text{NiO}$  sem a adição de grafita.

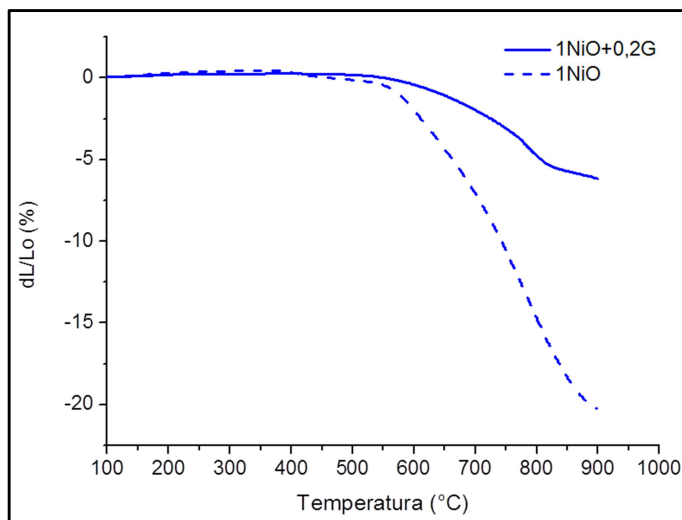
Figura 49 – Curva de perda de massa (ATG) e variação dimensional (sinterização no dilatômetro) da amostra  $1\text{NiO}+0,2\text{G}$  em função da temperatura.



Fonte: autor.

A Figura 50 mostra as curvas de variação dimensional separadas a sinterização nas medidas feitas no dilatômetro das amostras de 1NiO, com e sem grafita. Observa-se que a retração total é distinta para as duas amostras. Isto ocorre por que agora todo o volume da amostra é ocupado apenas por partículas de óxido que participam do processo de sinterização. Além disso, pode-se dizer que a mistura de partículas de grafita com o material de sacrifício é efetiva, ou seja, funciona para a geração de poros secundários, pois o volume deixado por estas partículas após a sua remoção por oxidação permanece. Na temperatura final do ensaio de 900 °C mostra uma contração total de 7% para a amostra que apresenta grafita na composição; já a amostra que não apresenta grafita na sua composição, apresenta uma retração de 20%.

Figura 50 – Curva de variação dimensional (sinterização no dilatômetro) das amostras 1NiO+0,2G e 1NiO em função da temperatura.

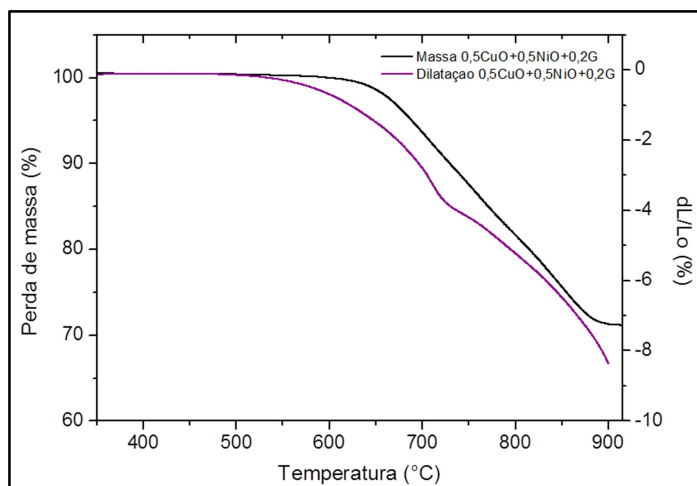


Fonte: autor.

A Figura 51 mostra a relação das curvas de variação dimensional, obtidas no ensaio de sinterização no dilatômetro e a curva de perda de massa, obtida no equipamento de análise térmica gravimétrica (ATG), para a mistura 0,5CuO+0,5NiO+0,2G. Na curva de ATG, foi verificado

que o início do processo de oxidação da grafita ocorreu na temperatura de aproximadamente 631 °C. Conforme pode ser verificado na Figura 51. A temperatura em que a contração da amostra atinge o valor de 1% foi de aproximadamente 605 °C. O valor de temperatura obtido para a retração de amostra em 1% indica que esse valor está um pouco acima do valor encontrado para a amostra 1CuO+0,2G (600 °C), mas um pouco abaixo do valor encontrado para a amostra 1NiO+0,2G (640 °C).

Figura 51 – Curva de perda de massa (ATG) e variação dimensional (sinterização no dilatômetro) da amostra 0,5CuO+0,5 NiO+0,2G em função da temperatura.

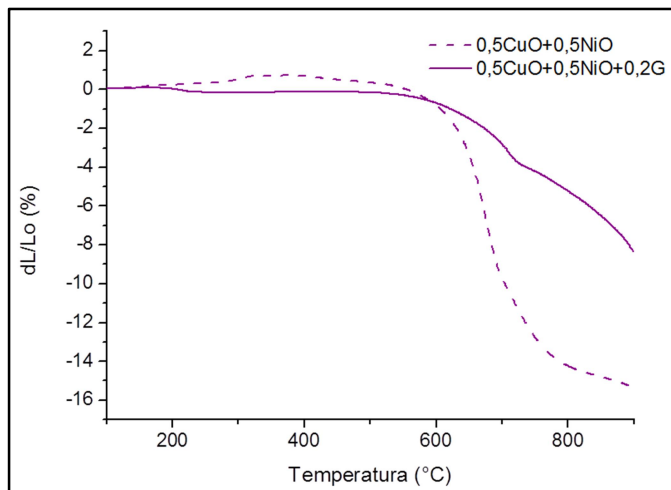


Fonte: autor.

A

Figura 52 mostra um comparativo entre a sinterabilidade de compactados da mistura 0,5CuO+0,5NiO, com e sem grafita adicionada. Conforme pode ser verificado, o compactado não contendo grafita é maior, ou seja, a sinterização se inicia em temperaturas mais baixas e possui uma taxa maior.

Figura 52 – Curva de variação dimensional de compactados da mistura (0,5CuO+0,5NiO) com e sem adição de grafite, em função da temperatura.



Fonte: autor.

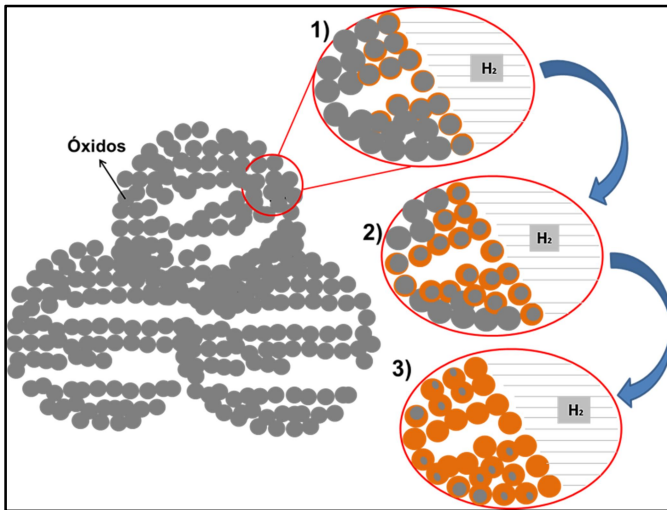
Isto concorda com os resultados encontrados quando da sinterização dos óxidos individuais com e sem adição de grafita.

### 5.3.4 - Processo de redução dos óxidos

A última etapa de processamento do material foi o processo de redução do esqueleto poroso. O processo de redução dos óxidos se dá em função da presença de uma atmosfera redutora, contendo hidrogênio e da ação do fluxo de calor no interior do forno, tendo o  $H_2O$  como principal subproduto do processo. A Figura 53 mostra o material poroso, já sem a presença de material de sacrifício em seu interior e com seu esqueleto poroso sinterizado. A atmosfera de trabalho utilizada nessa etapa foi uma mistura industrial, composta majoritariamente de argônio (95%) e hidrogênio (5%), comercialmente denominada de mistura padrão. A Figura 53 apresenta uma visão macro da microestrutura do corpo compactado, por meio de 3 ampliações esquemáticas que facilitam a compreensão do fenômeno de redução, em suas distintas etapas. A ampliação de número 1) indica a presença de um fluxo de gás, que inicia o processo de percolação para o interior da amostra, a medida que ocorre o aumento de temperatura, mostrando linhas de o fluxo de gás rico em  $H_2$  reagindo inicialmente com a superfície das partículas na região interna e externa do compactado. Nessa etapa é verificada a

formação nas regiões externas da amostra de uma camada de material metálico reduzido. A sinterização é intensificada, pois o contato entre as partículas é metálico, sendo portanto o coeficiente de autodifusão maior. A ilustração esquemática de número 2) mostra a continuidade do processo de redução, onde a camada de metal formada, aumenta na espessura, mantendo apenas um núcleo não reduzido. A imagem de número 3) apresenta o final do processo, onde toda a amostra foi reduzida, podendo ainda existir uma pequena quantidade de óxido metálico no interior de algumas partículas. (colocar imagens das amostras antes e depois de reduzidas)

Figura 53 – Representação esquemática do processo de redução dos óxidos.



Fonte: autor.

### 5.3.5 - Processo de redução da amostra contendo óxido de cobre

No estudo do processo de redução das amostras óxidas, foram empregadas as técnicas de ATG e a sinterização em dilatômetro. Com o uso da técnica de ATG foi possível obter o comportamento do óxido (ou mistura) em ambiente de atmosfera e aquecimento controlado. Já com o emprego da técnica de dilatometria, para as mesmas condições

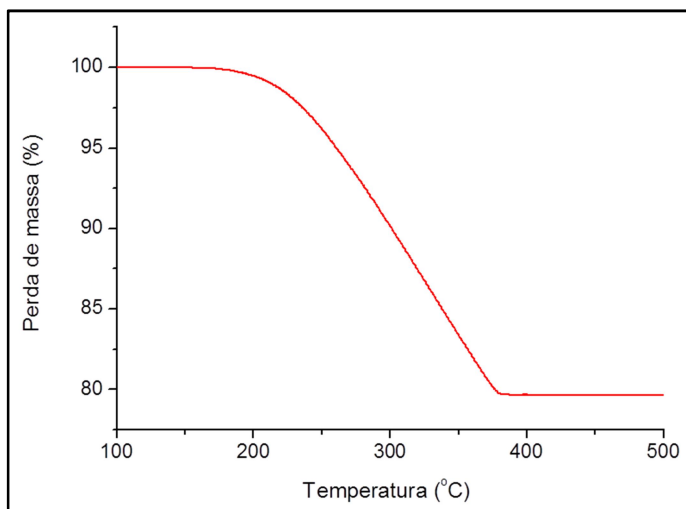


ambientais, foi possível a obtenção de corpos porosos metálicos, para obtenção das imagens micrográficas (MEV).

Para o processamento desta amostra foram empregados os seguintes parâmetros de processamento: aquecimento em 10 °C/min, sem patamar de temperatura, em uma atmosfera de (95% Ar e 5% H<sub>2</sub>). Os mesmo parâmetros foram empregados para o ensaio de dilatometria das amostras porosas.

O processo de redução do óxido de cobre, bem como dos demais óxidos ensaiados, considera uma perda de massa inicial de 1%, em relação à massa total da amostra ensaiada, como início do fenômeno de redução. Assim a temperatura de início da reação de oxidação foi de aproximadamente 230 °C, e a perda de massa verificada foi de aproximadamente 20%, coincidindo com o valor do teor de oxigênio calculado para o CuO que é de 20% de oxigênio presente no óxido.

Figura 54 – ATG perda de massa amostra 1CuO, durante processo de redução.



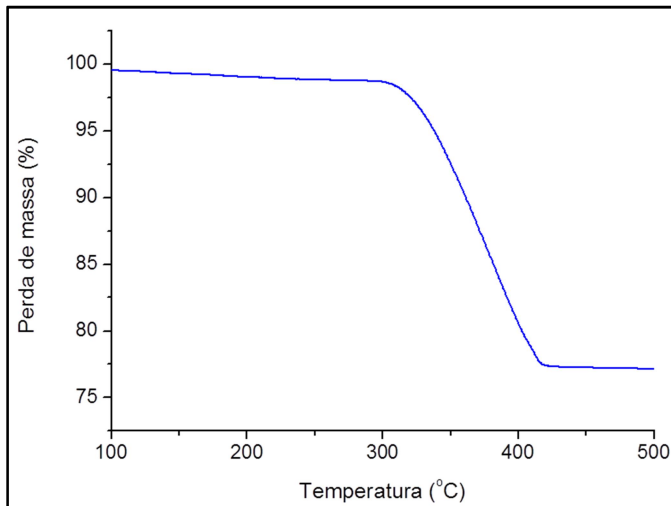
Fonte: autor

### ***5.3.6 - Processo de redução da amostra contendo óxido de níquel***

O processo de redução do óxido de níquel inicia em uma temperatura de aproximadamente 310 °C. A Figura 55 mostra o

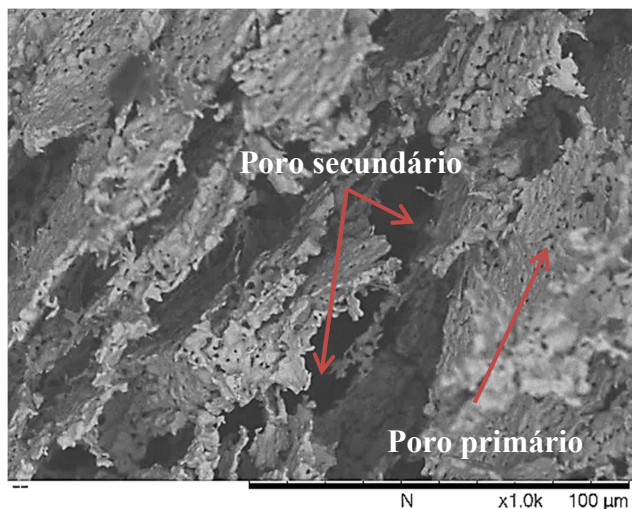
resultado obtido no processo de redução realizada no equipamento ATG, nas mesmas condições atmosféricas e parâmetros de processamento, em que foi realizado o ensaio para a amostra de óxido de cobre. Neste ensaio foi verificada uma perda de massa de aproximadamente 22,0 %. De acordo com o cálculo, o NiO possui 21,4% de oxigênio. Portanto, o resultado mostra uma perda de massa muito próxima do valor teórico.

Figura 55 – ATG perda de massa amostra 1NiO, durante processo de redução.



Fonte: autor.

Figura 56 – Imagem do material poroso de níquel após a redução.

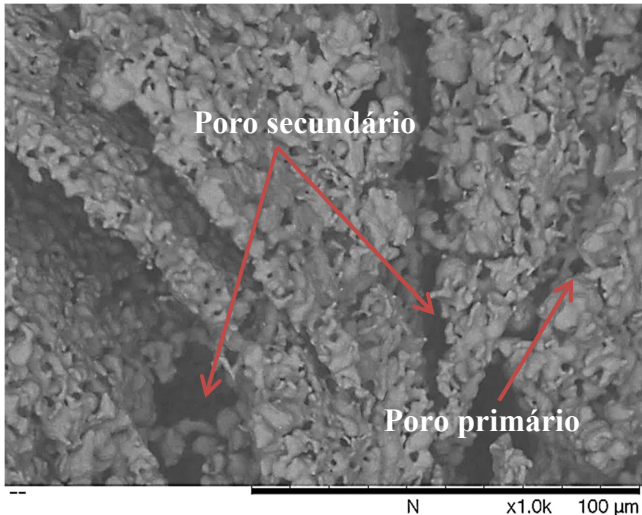


Fonte: autor.

Na Figura 56 pode-se observar uma estrutura de poros formada por poros primários entre as partículas de óxido, as quais sinterizaram entre si, e de poros secundários gerados pela eliminação da grafita. A porosidade primária formada durante a sinterização, em função do processo de redução, ficou ainda mais refinada, em função do processo de retração das partículas, após estas terem sido reduzidas para a forma metálica. Isso ocorre em função dos maiores valores de autodifusão que os metais apresentam em relação aos seus óxidos.

Os poros secundários formados apresentam uma geometria preferencialmente orientada em uma direção seguindo desta forma, a geometria original da partícula de grafita.

Figura 57 – Imagem do material poroso da  $0,5\text{CuO}+0,5\text{NiO}$  após a redução em hidrogênio.



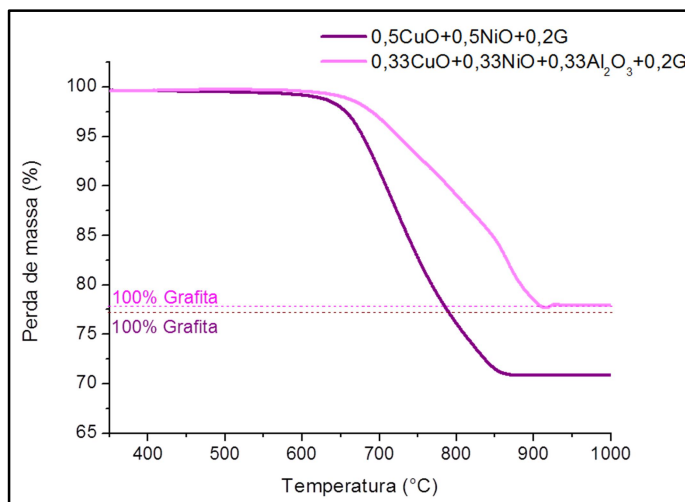
Fonte: autor.

## 5.4 – ESTUDO DE FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSAMENTO DAS MISTURAS

### 5.4.1 – Presença de óxido estável na mistura

Com o objetivo de estudar os fatores que influenciam os processos de remoção de material de sacrifício, foi adicionada a uma determinada mistura uma quantidade de um de óxido metálico mais estável. Este óxido deveria, nas temperaturas do processo de remoção da grafita, não apresentar relevante sinterabilidade com os demais óxidos. Também não seria sujeito a qualquer processo de redução, por ação do carbono. Como a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) apresenta estas propriedades, esta foi adicionada à mistura  $0,5\text{CuO}+0,5\text{NiO}+0,2\text{G}$ . Na proporção de aproximadamente 1/3 para cada um dos três óxidos. Assim, foi obtida uma mistura  $0,33\text{CuO}+0,33\text{NiO}+0,33\text{Al}_2\text{O}_3+0,2\text{G}$ . Esta mistura foi então submetida ao ensaio de ATG, para determinar suas características de perda de massa da grafita. Com a realização deste ensaio foi possível determinar a influência da alumina no processo de oxidação da grafita. A Figura 58, mostra um comparativo entre as curvas de ATG de misturas de  $0,5\text{CuO}+0,5\text{NiO}+0,2\text{G}$  e  $0,33\text{CuO}+0,33\text{NiO}+\text{Al}_2\text{O}_3+0,2\text{G}$ .

Figura 58 – ATG comparativo das misturas  $0,5\text{CuO}+0,5\text{NiO}+0,2\text{G}$  e  $0,33\text{CuO}+0,33\text{NiO}+0,33\text{Al}_2\text{O}_3+0,2\text{G}$  em função da temperatura.



Fonte: autor.

O processo de remoção da grafita sofre alterações em relação ao que foi verificado para a mistura  $0,5\text{CuO}+0,5\text{NiO}+0,2\text{G}$ , porque a alumina não reage com os outros óxidos e também não sofre o fenômeno de sinterização, mesmo na temperatura máxima de ensaio. Assim a alumina permanece inerte durante o processo de oxidação da grafita. A presença da alumina, dificultando o processo de sinterização da mistura, faz com que ocorra menos sinterização, evitando-se assim, a obstrução de canais porosos, mantendo-se a permeabilidade do meio, isto é, a capacidade de percolação da amostra é mantida, diferentemente do que ocorre no processo de sinterização da amostra  $0,5\text{CuO}+0,5\text{NiO}+0,2\text{G}$ , por exemplo.

A manutenção da permeabilidade no interior do meio faz com que seja facilitado o processo de percolação do  $\text{O}_2$  da atmosfera, de forma que a grafita em contato constante com esse gás e dessa forma, permitindo a reação de oxidação da grafita, e na sequência permite a retirada do seu interior do meio poroso. A manutenção da permeabilidade permite ainda a liberação do gás de produto do processo de oxidação para o ambiente externo. A temperatura de início da reação de oxidação da grafita,  $T_1$ , para a amostra

$0,33\text{CuO}+0,33\text{NiO}+0,33\text{Al}_2\text{O}_3+0,2\text{G}$  apresentou o valor de  $668^\circ\text{C}$ , maior que a verificada para a mistura  $0,5\text{CuO}+0,5\text{NiO}+0,2\text{G}$ , que foi de  $631^\circ\text{C}$ , conforme já mostrado no item 5.2.

#### 5.4.2 – Estudo da influência da variável tamanho da grafita

Para este estudo foram preparadas misturas de óxido de níquel com grafita, a qual apresentava distintos tamanhos médios de partícula, isto é, 42, 60 e  $150\ \mu\text{m}$ , sobre as quais são realizados ensaios ATG. O tamanho médio de partícula foi medido pela técnica de granulometria a laser, o resultado destas medidas foi apresentado no item 5.1.3.

Como já foi comentado no item 5.2, o processo de início da oxidação da grafita depende do tamanho de partícula, pois o raio de curvatura da superfície das partículas diminui com a redução do diâmetro da partícula. Uma consequência disto é um incremento no valor da energia superficial com a diminuição do raio de curvatura. Desta forma, conforme verificado na Figura 59, as misturas que continham menores tamanhos de partícula iniciaram sua perda de massa em temperaturas mais baixas, antecipando o processo de queima do material de sacrifício, isso ocorre uma vez que a energia livre local disponível contribui para a energia de ativação do processo termoquímico. A taxa de perda de massa também é afetada pela diminuição das dimensões da partícula do material de sacrifício. Com a redução do diâmetro da partícula é verificado um aumento na taxa de perda de massa. Isto ocorre, porque a superfície livre por unidade de volume da grafita disponível para reagir com o oxigênio presente na atmosfera do forno é maior.

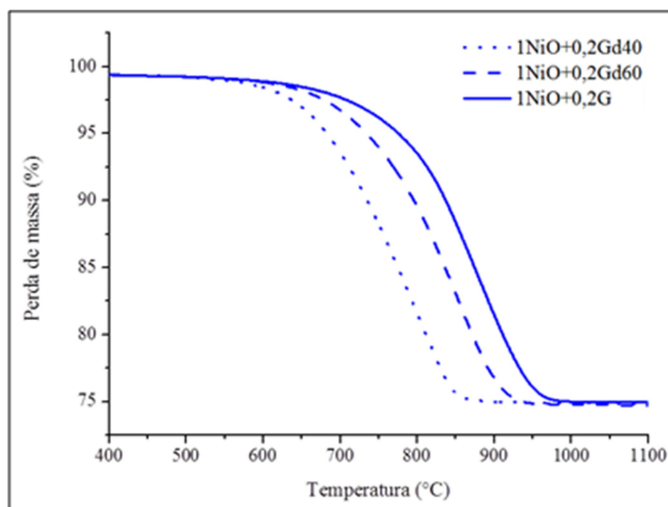
Para as três amostras analisadas foram constatadas perdas de massa de 100% da quantidade de grafita presente. Os valores de T1 para as amostras estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 6 – Temperatura T1 para as misturas de diferentes grafita

Mistura	T1(°C)
1NiO+0,2G	681
1NiO+0,2Gd60	640
1NiO+0,2Gd42	613

Fonte: autor.

Figura 59 – ATG das misturas 1NiO+0,2G; 1NiO+0,2Gd42 e 1NiO+0,2Gd60 em função da temperatura.



Fonte: autor.

Como o resultado indicou que mudanças no tamanho médio de partícula da grafita alteram as taxas de oxidação do carbono, pode-se concluir que partículas de material de sacrifício (fase material de sacrifício) de menor dimensão média são removidas mais rapidamente e em menores temperaturas quando comparados a outros de maiores dimensões.

#### 5.4.3 – Estudo da influência do tamanho de partícula do óxido

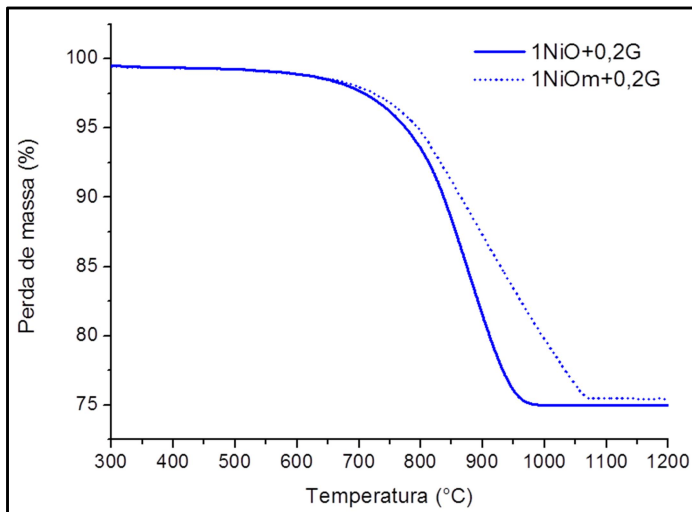
Nessa etapa do estudo foi avaliada a influência do tamanho de partícula da fase óxido no fenômeno de oxidação da grafita. Para esse estudo foi empregado o óxido de níquel. O tamanho médio de partícula do óxido de níquel, antes de qualquer processo de cominuição apresentava um valor aproximado de 8  $\mu\text{m}$ . O mesmo óxido, após ser submetido ao processo de moagem de alta energia (item 4.4.3) teve seu tamanho médio de partícula reduzido para 0,5  $\mu\text{m}$ , tamanho esse que representa apenas 6,25% do tamanho médio original das partículas de óxido de níquel, mas representa um aumento muito grande na superfície livre específica do pó.

Foi realizado ensaio de ATG da amostra 1NiOm+0,2G (níquel moído e grafita) e o resultado foi comparado com a curva da amostra 1NiO+0,2G.

O gráfico apresentado na

Figura 60 indica o comportamento das curvas de perda de massa para tamanho médio de partícula de óxidos diferentes. Primeiramente foi possível perceber que o gráfico da amostra 1NiOm+0,2G apresenta uma inclinação diferente quando comparado com o gráfico da amostra de 1NiO+0,2G. Esses diferentes ângulos de inclinação indicam que a taxa de remoção da grafita na amostra 1NiOm+0,2G é diferente da amostra 1NiO+0,2G. O menor tamanho de partícula do pó de óxido facilita o processo de sinterização, o que gera maior número de contatos entre as partículas e, desta forma, diminui a permeabilidade. A diminuição da permeabilidade do meio faz com que o fenômeno de percolação do gás de reação no interior material poroso seja dificultado e assim a grafita presente no material poroso leva mais tempo para ser removida.

Figura 60 – ATG comparativo misturas 1NiO+0,2G e 1NiOm+0,2G.



Fonte: autor.

Para ambas as misturas, foram verificadas perdas de massa 100% da quantidade de grafita presente. O valor de T1 para a mistura 1NiO+0,2G foi de 681 °C e para 1NiOm+0,2G o valor de T1 foi de 700 °C.



## CAPÍTULO 6 – SÍNTESE DE RESULTADOS E CONCLUSÕES

O presente estudo teve como objetivo obter informações sobre a influência dos diversos parâmetros de processamento e das características dos pós utilizados na preparação de materiais porosos fabricados a partir de matérias primas na forma de pós, utilizando óxidos redutíveis em hidrogênio e carbono para a obtenção do esqueleto poroso e pó de grafita como material de sacrifício. Sob o ponto de vista tecnológico, o corpo poroso é obtido através das seguintes etapas: a) preparação da mistura de pós; b) compactação ou conformação de peças verdes a partir da mistura de pós; c) tratamento térmico ao ar para a remoção da grafita por oxidação com o oxigênio do ar; d) redução para metal, por fluxo de hidrogênio, do esqueleto poroso óxido obtido na etapa anterior.

Assim, foi possível verificar que, tanto a temperatura de início da reação de oxidação da grafita como a sua taxa de oxidação, dependem do tamanho de partícula do pó de grafita misturada aos óxidos e do tipo de óxido utilizado, bem como a sua proporção na mistura. Foi possível correlacionar o início de oxidação da grafita à variação da energia livre molar de formação dos óxidos, nos quais a grafita encontra-se misturada. Foi também verificado que a taxa de perda de massa na reação de oxidação depende do tamanho de partícula do óxido misturado, o que foi associado à variação da capacidade de percolação do gás oxidante e dos produtos gasosos da reação através da amostra em tratamento. A permeabilidade da amostra varia com o tamanho de partícula dos pós e com as dimensões da amostra. Varia também ao longo do processo de oxidação da grafita devido à gradativa diminuição da rede de poros comunicantes, resultante da sinterização entre as partículas de óxido da mistura, a qual é mais intensa e inicia-se em temperaturas mais baixas à medida que são utilizados pós com menor tamanho de partícula. Desta forma, a adição de certa parcela de óxidos mais refratários, como pó de alumina, que dificulta a sinterização entre as partículas de óxido da matriz do esqueleto poroso, é efetiva para diminuir a taxa de sinterização e as decorrentes dificuldades de percolação citadas.

Foi ainda verificado que, o potencial químico de oxigênio presente na fase gasosa, varia ao longo do volume da amostra em tratamento térmico de oxidação da grafita. Em regiões onde a atmosfera oxidante é mais pobre em oxigênio, ocorre a reação de redução parcial das partículas de óxido pela grafita, paralelamente à perda de massa de

carbono pela reação com o oxigênio do ar. Tal fato leva a uma perda de massa maior do que o valor correspondente a da grafita adicionada.

Considerando o exposto, existe uma dificuldade enorme de se generalizar parâmetros para o processo, uma vez que estes dependem não só das características dos pós utilizados, mas também do tamanho físico da amostra, ou seja, do compactado verde em tratamento térmico.

A análise dos resultados do presente trabalho permite concluir:

- 1) Existe uma correlação entre temperatura de início da reação de oxidação da grafita com a o tamanho das partículas de grafita misturadas aos pós de óxidos. O início da reação de oxidação da grafita ocorre em temperatura menor, a medida que diminui o tamanho de sua partícula. Isto ocorre por que o raio de curvatura de superfície das partículas de grafita diminui com a diminuição do tamanho de partícula e, consequentemente, a energia livre superficial aumenta, contribuindo para a energia de ativação do processo termoquímico de oxidação.
- 2) A taxa de perda de massa da grafita (material de sacrifício) aumenta a medida que diminui o tamanho de partícula do pó de grafita utilizado, pois, quando o tamanho de partícula é menor, a quantidade de superfície livre por unidade de volume disponível para reagir com o oxigênio presente na atmosfera do forno é maior. Isto continua valendo quando mesmo quando a grafita esta está misturada com o pó de óxido.
- 3) Além de depender do tamanho de partícula da grafita, a temperatura de início de oxidação da grafita varia de acordo com o tipo de óxido no qual ela se encontra misturada. Existe uma correlação linear entre temperatura de início da reação de oxidação da grafita com a energia livre molar de formação dos óxidos nos quais as partículas de grafita se encontram misturas.
- 4) Um menor tamanho de partícula do pó de óxido facilita o processo de sinterização, o que gera maior número de contatos entre as partículas e, desta forma, diminui a permeabilidade. Reduzindo assim, a percolação do gás oxidante através da amostra, bem como do produto gasoso da reação. Como resultado a percolação da amostra pelo gás oxidante e pelo produto gasoso resultante reação, seja dificultada; assim, a grafita presente no material poroso leva mais tempo para ser removida.

5) A adição de certa parcela de óxidos mais refratários, como pó de alumina, dificulta a sinterização entre as partículas de óxido do esqueleto poroso da matriz. Desta forma, esta adição de alumina é efetiva para diminuir a taxa de sinterização e as decorrentes dificuldades de percolação pelos gases reagentes.

## CAPÍTULO 7 – TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros dando continuidade ao presente estudo pode-se sugerir:

- 1) Estudar a possibilidade da utilização de pós de carbonatos de níquel, de ferro e de cobre misturados aos óxidos para retardar o processo de sinterização entre as partículas de óxido, e assim manter uma maior capacidade de percolação dos corpos de prova durante a etapa de remoção da grafita por tratamento térmico de oxidação em atmosfera contendo ar;
- 2) Estudar a influência do tamanho de partícula do óxido utilizado na resistência da peça:
  - a) Após a compactação (estado verde);
  - b) Após a etapa de eliminação da grafita por oxidação (esqueleto poroso cerâmico);
  - c) Após a etapa de redução do esqueleto poroso cerâmico para metal.
- 3) Estudar a influência da adição sistemática de óxido de níquel (NiO) à mistura de pós de ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + Grafita), visando o aumento de resistência do esqueleto ferrosos (metálico) por solução sólida;
- 4) Estudar a influência do tamanho de partícula dos óxidos e da grafita na permeabilidade do material poroso obtido;
- 5) Estudar/medir a influência do tempo e da temperatura de redução, bem como, do tamanho de partícula das matérias prima utilizadas, na condutividade térmica do corpo poroso obtido.
- 6) Estudar o processo de redução, de forma que o seu controle gera uma estrutura do tipo *core shell*, compósitos de núcleo cerâmico, com revestimento metálico, nas partículas originais de óxido.

## REFERÊNCIAS

- ASHBY, M. F. et al. **Metal foams: a design guide**. Butterworth-Heinemann, 1ª edição, 2000.
- BANHART, J. Metallic Foams. **Europhysics News**, 30, pp. 17-20. 1999.
- BANHART, J. Manufacture, characterization and applications of cellular metals and metal foams, **Progress in Materials Science**, Bremen, vol. 46, pp. 559-632. 2000.
- BANHART, J., **Metal foams - from fundamental research to applications**. In: RAJ, B. et al. *Frontiers in the Design of Materials*., India, University Press Limited, pp. 279-289. 2007.
- BARG, S. et al. Cellular ceramics by direct foaming of emulsified ceramic powder suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 91, issue 9, pp. 2823–2829. 2008.
- BAUMEISTER, J., Inventor “**Method for production porous metal bodies**”. German Patent DE 40 18 360. 1990.
- BAUMGÄRTNER, F.; DUARTE, I.; BANHART, J. Industrialization of powder compact foaming process. **Advanced Engineering Materials**, Bremen, vol. 2, nº. 4, pp.168-174. 2000.
- CALLISTER, W. D.: **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 5ª edição. New York, John Wiley and Sons, 2001.
- CAO X. L., CHEN, T. S. and ZHAO, T. S. Experimental study of evaporative heat transfer in sintered copper bidispersed wick structures. **Journal of Thermophysics and Heat Transfer**. vol. 16, nº 4, pp. 547-552. 2002.
- CARO, L. G. **Mejoramiento de la resistencia mecánica de espumas cerámicas de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) fabricada por el método de réplica por medio de la inclusión de fases metálicas**. Trabalho de conclusão de curso (TCC), Universidade de Los Andes, Bogotá, Colombia, 2014.

COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**. nº 364, pp. 109-124. 2006.

CONCEIÇÃO E. S. **Influência da distribuição granulométrica no empacotamento de matérias-primas na formulação de porcelâmicos**. 2011. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

CHUNG, D. D. L. Review graphite. **Journal of Materials Science** vol. 37, pp. 1475–1489. 2002.

DEGISCHER, H. P. et al. **Handbook of cellular metals: production, processing and applications**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 1ª edição, 2002.

DE OLIVEIRA, M. J. **Princípio de Clausius-Gibbs: Termodinâmica**. São Paulo: Livraria da física, cap. 3, pp. 33-50. 2005.

DING, S. et al. Fabrication of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics by in situ reaction bonding. **Journal of the European Ceramic Society**. vol. 27, issue 4, pp. 2095-2102. 2007.

DULLIEN, F. A. L. **Porous Media Fluid Transport Pore Structure**. San Diego, Califórnia, 1979.

GREENWOOD, N. N. and EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements** Second Edition, Reed Educational and Professional Publishing, School of Chemistry, University of Leeds, U.K. 1998.

HAESCHE, M. et al. Carbonates as foaming agent in chip-based aluminium foam precursor. **Journal of Materials Sciences and Technology**, vol. 26, issue 9, pp. 845–850, 2010.

HUANG, X. and FRANCHI, G. Design and fabrication of hybrid bi-modal wick structure for heat pipe application. **Journal of Porous Materials** vol. 15, issue 6, pp. 635–642. 2008.

JIANG, W. et al. Thermal analysis of the oxidation of natural graphite: effect of particle size. **Thermochimica Acta**. vol. 351, issues 1–2, pp. 85–93. 2000.

JIANG, W., TRAN, T. and KINOSHITA, K. Thermal and electrochemical studies of carbons for Li-ion batteries: 1. Thermal analysis of petroleum and pitch cokes. **Journal of Power Sources**. vol. 85, Issue 2, pp. 261-268. 2000.

KLEIN, A. N. **Processamento de materiais a partir do pó: possibilidades do uso da dilatométrica no estudo da cinética de sinterização e no desenvolvimento de novos materiais**. 1992. Monografia para concurso de professor titular, Departamento de engenharia mecânica - UFSC, 1992.

KLEIN, A. N. **Notas de aula de disciplina – Sinterização de materiais metálicos**, UFSC – Florianópolis, 1989.

KONEV, S. V., POLASEK, F. and HORVAT, L. Investigation of boiling in capillary structures. **Heat Transfer Soviet Research**. vol. 19, issue 1, pp. 14-17. 1987.

LEFEBVRE, L. P.; BANHART, J. and DUNAND, D. C. Porous metals and metallic foams: current status and recent developments. **Advanced Engineering Materials**, 10 pp. 775-787. 2008.

LI, H. et al. Development of biporous wicks for flat-plate loop heat pipe, **Experimental Thermal and Fluid Science**. vol. 37, pp. 91-97. 2012.

LOWELL, S. et al. **Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density**. Springer Science+Business Media, LLC. 2004.

MAIRE, E., COLOMBO, P., and ADRIEN, J. Characterization of the morphology of cellular ceramics by 3D image processing of X-ray tomography. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 27, pp. 1973–1981. 2007.

MATOS, J. do R., MIYANO, M. H., SIQUEIRA, L. **Ilustração da influencia da razão de aquecimento nos resultados de termogravimetria**, Nota técnica, Química Nova, 23, vol. 1, 2000.

MAYDANIK, Y. F. Loop heat pipes, **Applied Thermal Engineering**, vol. 25, nº 5-6, pp. 635-657. 2005.

MEHRER, H. **Point defects in crystals: diffusion in solids: fundamentals methods, materials, diffusion-controlled processes**. Berlin Springer-verlag, cap. 5, p. 69-63. 2007.

MOCELLIN, I. C. M. **Uma contribuição para o desenvolvimento de estruturas porosas metálicas via metalurgia do pó**. 2012. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

NAKAMURA, G. H. **Análise térmica e equilíbrios de fase no sistema  $\text{BaF}_2 - \text{YF}_3$** . 2008. Dissertação (Mestrado) Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

OLIVEROS, M. M. **Síntese, Processamento e Caracterização de Nanocompósitos Cu-CNT**. 2008. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

PROPP, W. A. Graphite oxidation thermodynamics/reactions, **US Department of Energy Environmental Management** - Laboratory National Spent Fuel Program, United States, 1998.

REILLY, S., AMOUZEGAR, L. and CATTON, I. Advances in biporous wick design and testing for thermal ground planes, **Frontiers in Heat Pipes**, vol.1, 013001. 2010.

REIMBRECHT, E. G., **Fabricação e Caracterização de Elementos Porosos para Bombas Capilares**. 1998. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1998.

REIMBRECHT, E. G., **Fabricação, Caracterização Geométrica e Determinação de Propriedades Hidráulicas de Elementos Porosos para Uso em Bombas Capilares**. 2004. Tese (Doutorado) Programa de



Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

RICHERSON, D. W. **Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design**. Second Edition, Revised and Expanded", 2nd Edition, Marcel Dekker: pp. 374-417, 1992.

SEMENIC, T and CATTON, I. Experimental study of biporous wicks for high heat flux applications. **International Journal of Heat and Mass Transfer** vol. 52, issue 21–22, pp. 5113–5121. 2009.

SEMENIC, T, LIN, Y. Y., CATTON, I. and SARRAF, D. B. Use of biporous wick to remove high heat fluxes, **Applied Thermal Engineering**, vol. 28, issue 4, pp. 278-283. 2008.

WANG, J. and CATTON, I. Vaporization heat transfer in biporous wicks of heat pipe evaporators. **Proceedings of the 13th International Heat pipe Conference**, vol. 2, pp. 76-86. 2004.

SILVA, A. G. P. da e ALVES JUNIOR, C. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**, São Paulo, vol. 44, nº. 289, p. 171-176. 1998.

SILVEIRA, C. B. et al. Decomposição térmica de espumas de poliuretano para fabricação de vitrocerâmica celular de  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA). **Química Nova**, vol. 30, No. 5, p. 1104-1107. 2007.

SINGH, R., AKBARZADEH, A. and MOCHIZUKI, M. Operational characteristics of a miniature loop heat pipe with flat evaporator. **International Journal of Thermal Science**. vol. 47, pp. 1504 -1515. 2008.

SOUZA, F. B. M. **Caracterização de cerâmicas porosas de alumina reforçada com zircônia produzida pelo método de réplica**. 2008. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2008.

STUDART, A. R. et al. Processing routes to macroporous ceramics: a review. **Journal of the American Ceramic Society**. vol. 89, issue 6, pp. 1771–1789. 2006.

SWINKELS, F. B. and ASHBY, M. F. A second report on sintering diagrams, **Acta Metallurgica**. vol. 29, pp. 259-281, 1981.

THÜMMLER, F., OBERACKER, R. **An Introduction to Powder Metallurgy**, London: The Institute of Materials, 1993.

VIEIRA, D. G. et al. **Influência da distribuição do tamanho de partículas na porosidade cerâmicas obtidas por colagem de barbotina**. X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – UNIVAP, 2006.

VITYAZ, P. A., KONEV, S. K. and MEDVEDEV, V. B. Heat pipes with bidispersed capillary structures. **Proceedings of the 5th International Heat Pipe Conference**, vol. 1, pp. 127–135. 1984.

WEI-MING, G., HAN-NING, X and ZHANG, G. Kinetics and mechanisms of non-isothermal oxidation of graphite in air. **Corrosion Science**. vol. 50, Issue 7, pp. 2007-2011. 2008.

YEH, C. C., CHEN, C. N. and CHEN, Y. M., Heat transfer analysis of a loop heat pipe with biporous wicks, **International Journal Heat Mass Transfer**, vol. 52, issue 19 and 20, pp. 4426 -4434. 2009.

ZACHARIA, R. **Desorption of gases from graphitic and porous carbon surfaces**. 2004. Dissertation M.Sc. im Fachbereich Chemie der Freien Universität Berlin eingereichte, 2004.

ZUO Z. J. and NORTH M. T. **Miniature high heat flux heat pipes for cooling of electronics**, Thermacore, Inc., 1999.